ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1876

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, WURTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

CINQUIÈME SÉRIE. — TOME VIII.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Place de l'École-de-Médecine, 17.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1876

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

INFLUENCE DE LA TERRE VÉGÉTALE SUR LA NITRIFICATION DES MATIÈRES ORGANIQUES AZOTÉES EMPLOYÉES COMME ENGRAIS;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Les substances azotées d'origine organique, quand elles sont disséminées dans des mélanges terreux analogues à ceux qui constituent la terre végétale, donnent lieu à une production de nitrates. C'est ce que l'on constate dans les nitrières naturelles ou artificielles, dans les sols cultivés où l'on incorpore du fumier. Dans tous les cas, la nitrification est lente; elle n'a lieu qu'autant qu'il y a présence d'oxygène et une humectation convenable. Des recherches antérieures ont établi que l'azote de l'atmosphère ne concourt pas directement à la formation des composés nitrés. Ainsi, une terre végétale, après avoir été confinée pendant onze ans dans un grand volume d'air qu'on ne renouvelait pas, a été fortement salpétrée, mais la quantité totale d'azote, dosée au commencement et à la fin de l'observation, n'a pas changé sensiblement; les analyses parurent même indiquer qu'elle était un peu moindre dans la terre salpétrée; ce qui, au reste, est conforme à ce que MM. Lawes, Gilbert et Pugh ont reconnu [1].

---

[1] *Agronomie, Chimie agricole et Physiologie*, 2e édit., t. V, p. 321.

Pour étudier comparativement l'influence que la terre végétale et deux de ses principaux éléments exercent sur la nitrification des matières organiques azotées, voici comment on a procédé.

Le mélange de chaque substance avec le sable, avec la craie, avec la terre végétale, ou de la terre seule prise comme terme de comparaison, était introduit dans un flacon d'une capacité de 10 litres, après avoir été humecté avec un volume d'eau distillée bien inférieur à celui qui eût été nécessaire pour arriver au maximum d'imbibition. Cette disposition est indispensable, parce que, dans une terre très-humide, non-seulement il n'y a plus de nitrification, mais destruction des nitrates préexistants [1]. On

---

[1] Je mentionnerai ici quelques expériences établissant que, dans une terre végétale humectée au delà du maximum d'imbibition, il y a destruction de nitrates, et que, par conséquent, il ne saurait y avoir nitrification.

Ces recherches furent provoquées par cette opinion d'un agronome distingué, que, sous l'action d'un excès d'humidité, l'azote de l'acide constituant des nitrates était transformé en ammoniaque, de sorte que, pour un équivalent d'acide nitrique détruit, apparaissait un équivalent d'alcali volatil; d'où la conséquence que, par la disparition des nitrates, la fertilité du sol n'était pas atteinte, l'azote assimilable persistant dans la terre sous un autre état. On verra, par ce qui va suivre, que cette hypothèse n'est aucunement fondée.

Dans 1 kilogramme de terre séchée à l'air et à l'ombre, on dosait les nitrates et l'ammoniaque, puis on mouillait avec 600 grammes d'eau; la boue assez fluide résultant du mélange était mise dans un flacon ouvert. Après un certain temps, on dosait de nouveau les nitrates et l'ammoniaque.

I. — *Terre prise dans un champ de tabac, à la ferme de Merckwiller, en Alsace.*

	Acide nitrique.		Ammoniaque.
	gr		gr
Dans 1000 grammes de terre, 22 mai, dosé	0,203		0,011
Après immersion, 6 juin	0,000		0,022
Perdu.....	0,203	Acquis	0,011

L'acide disparu aurait pu former 0gr,064 d'ammoniaque; on a trouvé qu'il s'en est produit 0gr,011.

(Voir ci-contre la suite de la note.)

rassemblait la matière en un talus sur la paroi du vase;

II. — *Terre prélevée dans un parc des environs de Paris.*

	Acide nitrique.	Ammoniaque.
	gr	gr
Dans 1000 grammes de terre, 19 juin, dosé....	0,075	0,007
Après immersion, 5 juillet	0,004	0,010
Perdu.....	0,071	Acquis 0,003

L'acide disparu aurait pu former 0^{gr},020 d'ammoniaque ; il s'en est produit 0^{gr},003.

III.— *Terre prise dans le jardin du Conservatoire des arts et métiers.*

Sol calcaire, riche en humus :

	Acide nitrique.	Ammoniaque.
	gr	gr
Dans 1000 grammes de terre, 19 juin, dosé ...	0,610	0,006
Après immersion, 5 juillet	0,458	0,008
Perdu.....	0,152	Acquis 0,002

L'acide disparu aurait pu former 0^{gr},048 d'ammoniaque ; il s'en est produit 0^{gr},002.

IV. — *Terre prise dans un potager, en Alsace.*

Sol sablonneux, fortement fumé :

	Acide nitrique.	Ammoniaque.
	gr	gr
Dans 1000 grammes de terre, 8 août, dosé	0,658	0,026
Après immersion, 12 septembre..............	0,324	0,020
Perdu.....	0,334	Perdu 0,006

Il n'y a pas eu formation d'ammoniaque. L'acide nitrique disparu aurait pu en produire 0^{gr},105.

Je n'ai pas rencontré de nitrates dans les terres tourbeuses des houblonnières de la plaine de Haguenau, en Alsace.

La tourbe semble, en effet, décomposer activement les nitrates.

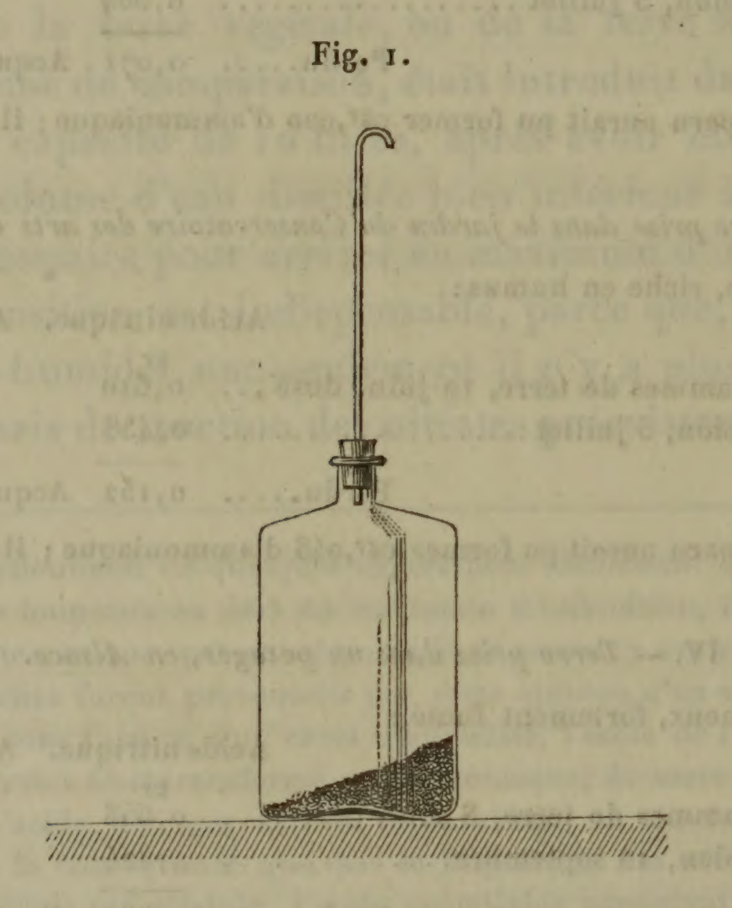
V. — *Tourbe employée comme combustible.*

	Acide nitrique.	Ammoniaque.
	gr	gr
20 grammes pulvérisés et mouillés avec 40 grammes d'eau, 22 mai, dosé	0,000	0,0036
On ajoute : nitrate de potasse 0^{gr},1, acide.....	0,053	
22 mai, tourbe mouillée contenait acide	0,0533	0,0036
6 juin, dosé................................	0,0361	0,0098
Disparu.....	0,0172	Acquis 0,0062

L'acide disparu aurait pu former 0^{gr},0054 d'ammoniaque; on en a trouvé 0^{gr},006, à peu près ce qu'indique la théorie.

puis on fermait avec un bouchon traversé par un tube d'une longueur de 45 centimètres, de 5 millimètres de diamètre, courbé à sa partie supérieure (*fig.* 1); on assurait ainsi une communication constante avec l'atmosphère extérieure, tout en atténuant l'évaporation.

Fig. 1.



Les flacons ont été placés sur une tablette, dans une chambre éclairée à l'ouest, en juin 1860. On n'y a plus touché, si ce n'est en juin 1863, pour y verser de l'eau, afin de remplacer en partie celle qui s'était dissipée. En juillet 1865, c'est-à-dire cinq ans après la mise en expérience, les mélanges ont été pesés et examinés.

Les substances organiques avaient été réparties :

1° Dans du sable blanc de Fontainebleau, préalablement lavé et calciné;

2° Dans de la craie de Meudon lavée et séchée à l'étuve;

3° Dans de la terre végétale argilo-siliceuse renfermant moins de 0,02 de calcaire.

Les substances organiques étaient :

	Azote.
Paille de froment contenant	0,004
Tourteau de colza	0,049
Os en poudre, préparés pour engrais	0,050
Os torréfiés au brun	0,080
Râpure de corne	0,144
Chiffons de laine	0,140
Chair de cheval desséchée des abattoirs d'Aubervilliers.	0,132
Sang de cheval desséché, d'Aubervilliers	0,122

La composition, les propriétés physiques des bases minérales du sol exercent, sans aucun doute, de l'influence sur les progrès, sur l'intensité de la nitrification; ainsi l'on croit généralement qu'elle s'accomplit mieux dans une terre calcaire que dans une terre argileuse plus ou moins plastique que dans une terre sablonneuse. On en suit les progrès, mais sans pouvoir assigner nettement la part d'activité attribuable à chacun des éléments en présence : on se borne à reconnaître leur action collective. C'est la conséquence de la constitution complexe des terrains en culture, ou des matériaux que rassemblent les salpétriers pour former une nitrière. Dans les deux cas, l'argile, le sable, le calcaire, se trouvent en contact avec des débris de végétaux, des déjections d'animaux, des fumiers, de l'humus encore si mal connu, mais qui est incontestablement un puissant agent de fertilité.

C'est pour apprécier isolément l'influence du sable et du calcaire, deux éléments importants des sols cultivés, en la comparant à celle exercée par une terre végétale bien constituée, que les expériences ont été entreprises dans les conditions que je viens d'indiquer.

En 1865, on a dosé, dans chacun des mélanges, les nitrates et l'ammoniaque; et comme, en définitive, les dosages devaient porter sur de faibles proportions d'acide nitrique et d'alcali, il fallait, pour éviter de multiplier les

erreurs d'analyses, opérer, non pas sur de petites fractions des matières employées, mais, autant que possible, sur la totalité, ou tout au moins sur la moitié. Il en est résulté l'obligation de restreindre le poids des substances mises à nitrifier.

§ I. — *Sable pris pour excipient des matières organiques.*

I. Sable	100 gr	
Paille de froment	1	tenant azote 0gr,004
Eau : 1re addition (1860)	12	
» 2e addition (1863)	5	
	118	
Poids du mélange (juillet 1865).	103,5	
Différence	14,5	

Dosé : acide nitrique, 0gr; ammoniaque, 0gr.

Il n'y avait pas eu de nitrification. La paille mêlée au sable, en petits fragments, n'était plus visible. On pouvait objecter l'absence de matières alcalines ou terreuses nécessaires à la constitution des nitrates. Cependant 1 gramme de paille contient 0gr,07 de substances minérales, renfermant assez de potasse, de chaux, de magnésie pour retenir l'acide nitrique qu'aurait pu produire 0gr,004 d'azote.

II. Sable	100 gr	
Tourteau de colza	2	tenant azote 0gr,098
Eau : 1re addition	12	
» 2e addition	5	
	119	
Poids du mélange (juillet 1865).	103	
Différence	16	

Dosé : ac. nitrique, 0gr; ammoniaque, 0gr,011; azote, 0gr,0091, les 0,09 de l'azote entrant dans le tourteau.

III.	Sable............	100^{gr}	
	Os en poudre......	2	tenant azote 0^{gr},100
	Eau : 1re addition..	12	
	» 2e addition..	5	
		119	
Poids du mélange en 1865..		104	
	Différence........	15	

Dosé :	Acide nitrique, 0^{gr},0980,	contenant azote	0^{gr},0254
	Ammoniaque, 0,0042	»	0,0035
		Azote total.........	0,0289

les 0,29 de l'azote entrant dans les os en poudre.

IV.	Sable..............	100^{gr}	
	Os torréfiés........	2	tenant azote 0^{gr},16
	Eau : 1re addition...	12	
	» 2e addition...	5	
		119	
Poids du mélange en 1865...		104	
	Différence.........	15	

Dosé : acide nitrique, traces; ammoniaque, 0^{gr},0021, contenant azote 0^{gr},00173, le 0,01 de l'azote des os torréfiés.

Les os torréfiés au *roux* n'ont produit qu'une trace d'acide nitrique; ces os avaient été obtenus en les chauffant dans des brûloirs en tôle, avant de les moudre. Cette préparation n'a pas répondu à l'attente de l'inventeur; la torréfaction paraîtrait avoir entravé la décomposition de la matière organique.

V.	Sable............	100^{gr}	
	Râpure de corne...	1	tenant azote 0^{gr},144
	Eau : 1re addition...	12	
	» 2e addition...	5	
		118	
Poids du mélange en 1865..		105	
	Différence........	13	

Dosé : acide nitrique, traces; ammoniaque, $0^{gr},0152$, contenant azote $0^{gr},0125$, les 0,087 de l'azote entrant dans la corne.

VI. Sable	100^{gr}	
Chiffons de laine...	1	tenant azote $0^{gr},140$
Eau : 1re addition..	12	
» 2e addition..	5	
	118	
Mélange pesait en 1865.	106	
Différence........	12	

Dosé : acide nitrique, traces; ammoniaque, $0^{gr},007$, contenant azote $0^{gr},0058$, les $0^{gr},04$ de l'azote entrant dans la laine.

VII. Sable	100^{gr}	
Chair de cheval sèche	1	tenant azote $0^{gr},132$
Eau : 1re addition..	12	
» 2e addition..	5	
	118	
Mélange pesait en 1865..	104	
Différence........	14	

Dosé : acide nitrique, traces; ammoniaque, $0^{gr},006$, contenant azote $0^{gr},0049$, les 0,037 de l'azote entrant dans la chair.

VIII. Sable	100^{gr}	
Sang desséché......	1	tenant azote $0^{gr},122$
Eau : 1re addition..	12	
» 2e addition..	5	
	118	
Mélange pesait en 1865..	104	
Différence........	14	

Dosé : acide nitrique, traces; ammoniaque, $0^{gr},006$, contenant azote $0^{gr},0049$, les 0,04 de l'azote entrant dans le sang desséché.

§ II. — *Craie prise pour excipient de la matière organique.*

IX. Craie............	100 gr	
Paille de froment..	1	tenant azote $0^{gr},004$
Eau : 1re addition..	25	
» 2e addition..	5	
	131	
Mélange pesait en 1865..	117	
Différence.........	14	

Dosé : acide nitrique, traces; ammoniaque, $0^{gr},0025$, contenant azote $0^{gr},0021$, les 0,52 de l'azote entrant dans la paille; on n'apercevait plus de fibres ligneuses.

X. Craie.............	100 gr	
Tourteau de colza...	2	tenant azote $0^{gr},098$
Eau : 1re addition...	30	
» 2e addition...	5	
	137	
Mélange pesait en 1865..	116	
Différence.........	21	

Dosé : acide nitrique, traces; ammoniaque, $0^{gr},039$, contenant azote $0^{gr},032$, les 0,327 de l'azote du tourteau.

XI. Craie.............	100 gr	
Os en poudre.......	2	tenant azote $0^{gr},10$
Eau : 1re addition...	25	
» 2e addition...	5	
	132	
Mélange pesait en 1865..	118	
Différence.........	14	

Dosé : acide nitrique, $0^{gr},0936$; azote $0^{gr},0242$; ammoniaque, $0^{gr},000$. L'acide nitrique formé renfermait les $0^{gr},24$ de l'azote des os.

Le mélange émettait l'odeur des moisissures; sur la paroi du flacon, en contact avec la matière, on remarquait une végétation cryptogamique d'un beau vert :

XII. Craie.............	100^{gr}	
Os torréfiés.........	2	tenant azote $0^{gr},160$
Eau : 1re addition...	25	
» 2e addition...	5	
	132	
Mélange pesait en 1865..	119	
Différence..........	13	

Dosé : acide nitrique, $0^{gr},000$; ammoniaque, $0^{gr},021$, contenant azote $0^{gr},017$, les 0,11 de l'azote des os torréfiés.

XIII. Craie.............	100^{gr}	
Râpure de corne....	1	tenant azote $0^{gr},144$
Eau : 1re addition...	25	
» 2e addition...	5	
	131	
Mélange pesait en 1865..	113	
Différence.........	18	

Dosé : acide nitrique, traces; ammoniaque, $0^{gr},022$, contenant azote $0^{gr},018$, les 0,125 de l'azote de la corne.

Il ne s'était pas développé de végétation cryptogamique.

XIV. Craie.............	100^{gr}	
Chiffons de laine....	1	tenant azote $0^{gr},140$
Eau : 1re addition...	25	
» 2e addition...	5	
	131	
Mélange pesait en 1865..	115,5	
Différence.........	15,5	

Dosé : acide nitrique, traces; ammoniaque, $0^{gr},027$, contenant azote $0^{gr},0222$, les 0,16 de l'azote de la laine.

XV. Craie.............	100 gr	
Chair desséchée.....	1	tenant azote 0gr,132
Eau : 1re addition...	25	
» 2e addition...	5	
	131	
Mélange pesait en 1865..	115	
Différence.........	16	

Dosé : acide nitrique, traces; ammoniaque, 0gr,030, contenant azote 0gr,025, les 0,19 de l'azote de la chair desséchée.

XVI. Craie............	100 gr	
Sang desséché.....	1	tenant azote 0gr,122
Eau : 1re addition..	25	
» 2e addition..	5	
Mélange pesait en 1865.	116	
Différence........	15	

Dosé : acide nitrique, traces; ammoniaque, 0gr,032, contenant azote 0gr, 0264, les 0,22 de l'azote du sang desséché.

§ III.— *Terre végétale prise pour excipient des substances organiques.*

Dans la terre séchée à l'air, passée au crible pour en séparer le gravier et les débris de plantes, on a dosé, dans 100 parties :

Azote appartenant à des substances organiques, à l'humus	0,2090
Acide nitrique constituant des nitrates...............	0,0093
Ammoniaque..................................	0,0011

Cette terre, d'un brun clair, acquérait une teinte brun foncé quand on l'humectait. Sa base minérale consistait en un mélange d'argile et de sable siliceux. Ainsi que toutes les terres fertiles, elle est nitrifiable; il convenait donc, pour les recherches qu'on avait en vue, d'apprécier la quantité de salpêtre qui s'y développerait spontanément.

XVII. Terre végétale	50^gr^
Eau : 1re addition, en 1860	12
» 2e addition, en 1863	5
	67,0
En juillet 1865, la terre a pesé	55,0
Différence........	12,0

Dosé : acide nitrique.......	0^gr^,0600	Ammoniaque ...	0^gr^,0009
La terre contenait	0,0046		0,0006
Acquis, de 1860 à 1865, AzO^5	0,0554 = Az 0^gr^,0144	AzH^3	0,0003 = Az 0^gr^,0002

Dans les conditions où l'expérience a été faite, 0^gr^,0146 de l'azote appartenant aux matières organiques de la terre auraient concouru à la production de 0^gr^,0554 d'acide nitrique et de 0^gr^,0003 d'ammoniaque ; il y aura donc lieu, dans les observations dont je vais rendre compte, de considérer ces quantités d'acide et d'alcali comme des constantes.

XVIII. Terre végétale...	50^gr^	
Paille de froment.	1,5	tenant azote 0^gr^,0020
Eau : 1re addition	12,0	
» 2e addition	5,0	
	67,5	
Mélange pesait en 1865	56,5	
Différence	11,0	

Dosé : acide nitrique	0^gr^,0700 ;	ammoniaque	0^gr^,0000
Avant, la terre contenait	0,0046		0,0006
Acquis	0,0654	Perdu	0,0006
Production normale	0,0554		0,0003
Formé, sous l'influence de la paille	0,0100 = Az 0^gr^,0026		0,0003 = Az 0,00020

L'azote entrant dans l'acide et l'ammoniaque développés dépasse, comme on voit, l'azote contenu dans la paille. De l'azote de la terre est intervenu.

Dans la terre, on n'aperçoit plus de fibres ligneuses ; il était apparu une faible végétation cryptogamique.

XIX. Terre végétale..	50gr	
Tourteau de colza	1	tenant azote 0gr,049
Eau : 1re addition	12	
» 2e addition	5	
	68	
Mélange pesait en 1865..	56	
Différence.....	12	

Dosé : Acide nitrique.	0gr,1630	Ammoniaque	0gr,0028
Avant, la terre contenait............	0,0046		0,0006
Acquis............	0,1584		0,0022
Production normale.	0,0554		0,0003
Formé sous l'influence du tourteau.....	0,1030 = Az 0gr,0267		0,0019 = Az 0gr,0016

L'azote de l'acide et de l'ammoniaque, 0gr,0283, représenterait les 0,58 de l'azote du tourteau.

XX. Terre végétale..	50gr	
Os en poudre...	1	tenant azote 0gr,05
Eau : 1re addition	12	
» 2e addition	5	
	68	
Mélange pesait en 1865.	57	
Différence.....	11	

Dosé : Acide nitrique	0,1192 gr Ammoniaque	0,0018 gr
Avant, la terre contenait............	0,0046	0,0006
Acquis............	0,1146	0,0012
Production normale.	0,0554	0,0003
Formé sous l'influence des os..........	0,0592 = Az 0gr,0154	0,0009 = Az 0gr,0007

L'azote de l'acide et de l'ammoniaque développés représenterait les 0,32 de l'azote des os.

XXI. Terre végétale..	50 gr	
Os torréfiés	1	tenant azote 0gr,08
Eau : 1re addition	12	
» 2e addition	5	
	68	
Mélange pesait en 1865..	57,5	
Différence.....	10,5	

Dosé : Acide nitrique	0,1462 gr Ammoniaque	0,0020 gr
Avant, la terre contenait............	0,0046	0,0006
Acquis...........	0,1446	0,0014
Production normale.	0,0554	0,0003
Formé sous l'influence des os torréfiés...	0,0892 = Az 0,0231	0,0011 = Az 0,0009

L'azote de l'acide et de l'ammoniaque représenterait les 0,30 de l'azote des os torréfiés.

XXII. Terre végétale..	50 gr	
Râpure de corne	0,5	tenant azote 0gr,072
Eau : 1re addition	12,0	
» 2e addition	5,0	
	67,5	
Mélange pesait en 1865..	57,0	
Différence.....	10,5	

Dosé : Acide nitrique	0gr,3071	Ammoniaque	0gr,0010
Avant, la terre contenait...........	0,0046		0,0006
Acquis............	0,3025		0,0004
Production normale.	0,0554		0,0003
Formé sous l'influence de la corne......	0,2471 = Az 0gr,0640		0,0001 = Az 0gr,0008

L'azote de l'acide et de l'ammoniaque représenterait les 0,90 de l'azote de la corne.

XXIII. Terre végétale..	50gr	
Chiffons de laine	0,5	tenant azote 0gr,07
Eau : 1re addition	12,0	
» 2e addition	5,0	
	67,5	
Mélange pesait en 1865..	57,0	
Différence.....	10,5	

Dosé : Acide nitrique	0gr,1743	Ammoniaque	0gr,0018
Avant, la terre contenait...........	0,0046		0,0006
Acquis............	0,1697		0,0012
Production normale.	0,0554		0,0003
Formé sous l'influence de la laine.......	0,1143 = Az 0gr,0296		0,0009 = Az 0gr,0007

L'azote de l'acide et de l'ammoniaque, 0gr,0303, représenterait les 0,43 de l'azote de la laine.

XXIV. Terre végétale..	50gr	
Chair desséchée.	0,5	tenant azote 0gr,066
Eau : 1re addition	12,0	
» 2e addition	5,0	
	67,5	
Mélange pesait en 1865..	56,0	
Différence.....	11,5	

	Acide nitrique	Ammoniaque
Dosé :	$0^{gr},2370$	$0^{gr},0030$
Avant, la terre contenait	0,0046	0,0006
Acquis	0,2324	0,0024
Production normale	0,0554	0,0003
Formé sous l'influence de la chair	0,1770 = Azo^{gr},0458	0,0021 = Azo^{gr},0017

L'azote de l'acide et de l'ammoniaque, $0^{gr},0475$, représente les 0,72 de l'azote de la chair desséchée.

XXV. Terre végétale..	100^{gr}	
Sang desséché..	1	tenant azote $0^{gr},122$
Eau : 1re addition	24	
» 2e addition	5	
	130	
Mélange pesait en 1865..	117	
Différence.....	13	

	Acide nitrique	Ammoniaque
Dosé :	$0^{gr},5108$	$0^{gr},0025$
Avant, la terre contenait	0,0093	0,0011
Acquis	0,5015	0,0014
Production normale..	0,1108	0,0006
Formé sous l'influence du sang	0,3907 = Azo^{gr},1013	0,0008 = Azo^{gr},0007

L'azote de l'acide et de l'ammoniaque, $0^{gr},102$, représenterait les 0,84 de l'azote du sang.

J'ai résumé en un tableau les résultats précédemment exposés, en exprimant par 100 le poids des substances organiques incorporées au sable, à la craie, à la terre végétale. Le poids de la terre, mise seule en observation, est aussi représentée par 100 parties. Dans la première colonne du tableau, on trouve la quantité d'azote contenue dans les substances mises en expérience; dans la dernière

colonne, la fraction de l'azote constitutionnel transformée en acide nitrique et en ammoniaque.

SUBSTANCES AZOTÉES.	AZOTE dans 100.	AzO^5 dosé.	AzH^3 dosé.	AZOTE de AzO^5 et AzH^3.	FRACTION de L'AZOTE transformé.
Première série, sable pour excipient.					
Paille de froment....	0,40	0,00	0,00	"	"
Tourteau de colza...	4,90	traces	0,53	0,45	0,09
Os en poudre.......	5,00	4,90	0,21	1,45	0,29
Os torréfiés.........	8,00	traces	0,11	0,09	0,01
Râpure de corne.....	14,40	traces	1,52	1,25	0,09
Chiffons de laine....	14,00	traces	0,70	0,58	0,04
Chair desséchée.....	13,20	traces	0,60	0,49	0,04
Sang desséché.......	12,20	traces	0,60	0,49	0,04
Deuxième série, craie pour excipient.					
Paille de froment...	0,40	traces	0,25	0,21	0,53
Tourteau de colza...	4,90	traces	1,95	1,60	0,33
Os en poudre.......	5,00	4,68	traces	1,21	0,24
Os torréfiés.........	8,00	0,00	1,05	0,85	0,11
Râpure de corne....	14,40	traces	2,20	1,80	0,12
Chiffons de laine....	14,00	traces	2,70	2,22	0,16
Chair desséchée.....	13,20	traces	3,00	2,50	0,19
Sang desséché.......	12,20	traces	3,20	2,64	0,22
Troisième série, terre végétale pour excipient.					
Paille de froment....	0,40	2,00	0,06	0,57	"
Tourteau de colza...	4,90	10,30	0,19	2,83	0,58
Os en poudre.......	5,00	5,92	0,09	1,61	0,32
Os torréfiés.........	8,00	8,92	0,11	2,42	0,30
Râpure de corne....	14,40	48,42	0,02	12,96	0,90
Chiffons de laine....	14,00	22,86	0,18	3,03	0,43
Chair desséchée.....	13,20	35,40	0,42	9,40	0,72
Sang desséché.......	12,20	39,07	0,08	10,20	0,74
Terre végétale seule..	0,21	0,11	traces	0,03	0,14

Dans le sable, seuls les os en poudre, non torréfiés, auraient donné lieu à une production notable d'acide nitrique. Les autres matières n'en ont fourni que des traces. Toutes ont émis de faibles quantités d'ammoniaque.

Dans la craie, les os ont produit, à très-peu près, la même proportion d'acide nitrique que dans le sable; l'indice de l'ammoniaque y a été plus fort, mais, à part les os, il n'est apparu que des traces d'acide nitrique. Les os paraissent avoir une tendance à se nitrifier. Les eaux d'infiltration de l'ossuaire des catacombes sous Paris renferment, d'après les analyses de M. Hervé Mangon, de très-fortes quantités de nitrates.

Le peu d'intensité de la nitrification constatée dans la craie est en contradiction avec l'opinion généralement professée sur les effets favorables du calcaire dans la formation du salpêtre, mais le résultat est d'accord avec ce que j'ai observé dans des recherches sur le *chaulage*. Ainsi, de la marne ajoutée au sol n'a pas agi plus efficacement que le sable ([1]). On est d'ailleurs porté à voir dans le salpêtre envahissant les murs en pierre calcaire, les plâtres d'un rez-de-chaussée, le produit d'une nitrification accomplie dans ces matériaux, tandis que, le plus souvent, il n'y a là qu'un effet de capillarité amenant de l'eau chargée de sels d'un terrain humide; aussi est-ce en vain qu'on a essayé d'opposer à l'irruption du salpêtre des enduits résineux hydrofuges; les sels continuent à grimper, et bientôt le mastic est repoussé, détaché. Le seul moyen réellement efficace d'empêcher une construction d'être envahie par le salpêtre, c'est de faire reposer les assises inférieures sur des lames de plomb, de manière à rompre toute continuité avec le sous-sol.

C'est dans la terre végétale, déjà nitrifiable spontané-

([1]) *Agronomie, Chimie agricole et Physiologie.*

ment, que les matières organiques azotées ont développé le plus d'acide nitrique et le moins d'ammoniaque. En effet, 100 de ces matières ont donné, en moyenne : acide nitrique, 21,61, renfermant les 0,58 de leur azote constitutionnel [1].

---

[1] Il est remarquable que, dans un très-grand nombre d'expériences faites pour essayer de nitrifier des substances azotées, je n'aie jamais pu déceler la moindre production d'acide nitrique, en l'absence de la terre végétale.

Pour excipient, on avait pris :

Sable quartzeux de Fontainebleau,
Marne du Loiret,
Fahlun de Touraine,
Noir d'os,
Coke.

Ces matières étaient d'abord lavées et séchées, car toutes, sans exception, dans l'état où on se les procure, contiennent des nitrates, ce qui paraîtra assez surprenant pour le noir d'os et le coke. Mais ces substances sont emmagasinées dans des lieux humides, et, en ce qui concerne le coke, on sait qu'en sortant des cornues ou des fours à gaz on l'étend sur le terrain, et que, pour en hâter le refroidissement, on l'arrose avec de l'eau dans laquelle il y a certainement des nitrates.

Les mélanges consistaient en 1 kilogramme d'excipient dans lequel on répartissait les matières azotées ; on humectait en restant au-dessous du maximum d'imbibition, et on les mettait dans un plat en porcelaine recouvert d'un entonnoir.

Les substances azotées employées ont été :

Tourteau de lin,
Gélatine extraite des os par de l'eau distillée,
Lait,
Urine,
Sel ammoniac,
Guano.

Un mois après la mise en expérience, on a commencé à rechercher l'acide nitrique dans chacun des mélanges, sans en rencontrer, si ce n'est là où il y avait du guano, qui en renferme toujours de faibles proportions, ainsi que je l'ai reconnu depuis longtemps, et qu'il n'est pas possible de laver sans en changer la constitution.

Quant à la nécessité de laver les matières servant d'excipient, elle est fondée sur ce fait qu'il est impossible qu'un produit de l'industrie qui a

La nitrification spontanée de la terre végétale doit d'ailleurs avoir une limite, par la raison que les principes azotés qui s'y rencontrent ne sont pas tous nitrifiables. Nous voyons, par exemple, qu'en cinq années 100 grammes de la terre mise en expérience n'ont fourni que $0^{gr},11$ d'acide nitrique = azote $0^{gr},0285$, les 0,14 de l'azote constitutionnel; mais, en incorporant à ces 100 grammes de terre 1 gramme de sang desséché, on a eu $0^{gr},50$ d'acide nitrique, dont $0^{gr},39$ = azote $0^{gr},10$ peuvent être attribués au sang. C'est donc bien à l'influence de la terre qu'est due l'oxydation de cet azote, puisque, mis dans le sable ou dans la craie, le sang, ainsi que les autres substances azotées, n'a fourni que des traces de nitrates.

SUR DIVERSES COMBINAISONS DU TITANE;

PAR MM. C. FRIEDEL ET J. GUÉRIN.

Dans le classement des éléments en familles naturelles, le titane a été placé, à juste titre, à côté du silicium, avec lequel il présente de grandes analogies : l'isomorphisme des fluotitanates avec les fluosilicates, les fluostannates, les fluozirconates, démontré par M. Marignac [1]; la cor-

---

été imbibé d'eau à sa surface et ensuite desséché ne renferme des nitrates, puisque toutes les eaux, même la pluie, en contiennent. L'eau, en s'évaporant, laisse dans la substance qu'elle mouillait les sels qu'elle tenait en dissolution, et parmi eux les nitrates. Ainsi l'on a dosé, en acide nitrique, dans 1 kilogramme de :

Papier à filtrer, l'équivalent de	$0^{gr},01$	de nitrate de potasse.
Gélatine du commerce........	0,19	»
Noir d'os neuf...............	0,05	»

[1] *Annales des Mines*, 5e série, t. XV.

respondance des tétrachlorure, tétrabromure, et tétra-iodure de titane avec ceux de silicium ; l'existence de composés organiques tout à fait semblables à la trichlorhydrine éthylsilicique et au silicate tétraéthylique, existence reconnue par MM. Friedel et Crafts d'une part ([1]), par M. Demarçay de l'autre ([2]), suffisent pour justifier l'attribution de cette place au titane.

Néanmoins, en face de ces analogies, se placent des différences non moins dignes d'attention. Des diverses formes cristallines de l'acide titanique, aucune ne se rapproche de celle de la silice. Les titanates naturels sont très-différents des silicates ; le bisilicate ferreux (*Hedenbergite*) dont la composition présente la plus grande analogie avec celle de l'ilménite (fer titané rhomboédrique) n'y ressemble en rien par la forme et par les propriétés ; l'analogie n'est pas plus grande entre l'enstatite (bisilicate de magnésie) et le titanate de magnésie produit artificiellement par Ebelmen.

D'autre part, on verra dans la suite de ce travail que le titane, par ses combinaisons oxydées et chlorées inférieures, se rapproche singulièrement du fer.

Il nous a semblé qu'il serait utile de soumettre à un nouvel examen un certain nombre des composés du titane, tant au point de vue de la place qu'on doit lui assigner dans le tableau des corps simples, qu'à celui plus général de l'étude des relations pouvant exister entre un même élément et plusieurs autres assez éloignés entre eux, suivant le degré de combinaison du premier que l'on considère. Ce travail nous a occupés longtemps. Les résultats n'en sont pas aussi complets que nous l'eussions désiré. Néanmoins, nous avons trouvé un certain nombre de faits intéressants et plusieurs combinaisons nouvelles qui vien-

---

([1]) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 2e série, t. XIV, p. 98.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 51.

nent enrichir d'un côté et simplifier de l'autre la série, peu nombreuse jusqu'ici, des dérivés du titane.

Notre étude a porté particulièrement sur les chlorures, sur un oxychlorure, sur les oxydes inférieurs et enfin sur les azotures.

I. — Chlorures de titane.

Hexachlorure dititanique. — Ebelmen [1] a fait connaître la transformation du tétrachlorure de titane en sesquichlorure ou plutôt en hexachlorure dititanique par l'action de l'hydrogène au rouge. On pouvait espérer qu'en remplaçant l'hydrogène par un métal on réussirait à préparer ce composé intéressant en plus grande quantité et d'une manière plus commode. On sait, d'ailleurs, que cette réduction se fait facilement en solution aqueuse à l'aide du cuivre ou de l'argent. Lorsqu'on chauffe du tétrachlorure de titane avec de l'argent réduit, on voit le liquide disparaître, en même temps qu'il se forme un produit rouge grenat, qui n'est pas soluble dans l'excès de tétrachlorure et qui est évidemment l'hexachlorure. Ce dernier s'est formé par une réaction tout à fait analogue à celle qui a fourni à l'un de nous [2] l'hexachlorure disilicique :

$$2\,TiCl^4 + 2\,Ag = Ti^2Cl^6 + 2\,AgCl.$$

La réaction se fait à 180 ou 200 degrés. Si la quantité d'argent dépasse 1 atome pour 1 molécule de tétrachlorure, ce dernier est entièrement décomposé et le contenu du tube est sec.

On n'a pas pu extraire le sesquichlorure de son mélange avec le chlorure d'argent par dissolution ; il est insoluble

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XX, p. 386.
[2] *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 2e série, t. XII, p. 92.

dans tous ceux que nous avons essayés : sulfure de carbone, benzine, chloroforme, tétrachlorure de carbone, tétrachlorure de titane. On ne réussit pas mieux à le séparer par distillation. A une température peu supérieure à celle à laquelle s'opère la transformation du tétrachlorure en sesquichlorure, il se produit une réaction inverse : il distille du tétrachlorure, et il reste de l'argent métallique.

Il est pourtant facile de s'assurer que la transformation en hexachlorure dititanique et chlorure d'argent avait bien eu lieu. Il suffit pour cela de reprendre le mélange par l'eau. On obtient une solution rose d'hexachlorure, et il reste du chlorure d'argent, que l'on peut séparer par filtration.

On peut aussi faire un mélange direct de chlorure d'argent pur et sec, avec de l'hexachlorure de titane obtenu par le procédé d'Ebelmen. Ce mélange, étant chauffé dans un courant d'acide carbonique sec, laisse distiller du tétrachlorure avec réduction du chlorure d'argent à l'état métallique.

Il se produit donc à des températures peu éloignées l'une de l'autre des réactions inverses, l'argent réduisant le tétrachlorure, et le sesquichlorure formé pouvant à son tour réduire le chlorure d'argent.

Ce fait singulier nous paraît pouvoir s'interpréter de la manière suivante. Ainsi que nous le montrerons plus bas, l'hexachlorure de titane n'est pas volatil ; au lieu de distiller, il se décompose assez facilement en tétrachlorure et en un dichlorure $Ti\,Cl^2$. Ce dernier est extrêmement réducteur et décompose l'eau à la température ordinaire.

Il paraît probable que, lorsqu'on chauffe le mélange de chlorure d'argent et d'hexachlorure dititanique, ce dernier se décompose en tétrachlorure qui distille et en dichlorure qui réagit sur le chlorure d'argent pour régénérer du sesquichlorure, et ainsi de suite, jusqu'à transformation totale en tétrachlorure.

Le zinc réagit sur le tétrachlorure de titane à la façon de l'argent, mais un peu plus difficilement.

L'hexachlorure dititanique en contact avec l'air absorbe l'oxygène et se transforme en acide titanique et tétrachlorure de titane.

L'hexachlorure, chauffé dans un courant d'hydrogène à la température d'ébullition du soufre, laisse distiller du tétrachlorure, en donnant une matière noire. A la même température, on a constaté que l'hydrogène ne réagit pas sur le tétrachlorure.

Le brome réagit sur l'hexachlorure dititanique, surtout avec l'aide d'une douce chaleur. Lorsqu'on distille, il passe d'abord un excès de brome, puis un liquide qui ne bout pas à une température constante, même après rectification. La plus grande partie passe vers 160 degrés, mais il distille un liquide jusqu'au-dessus de 190 degrés. Il ne s'est donc pas formé, comme on aurait pu s'y attendre, le seul chlorobromure $Ti\,Cl^3\,Br$, mais plusieurs simultanément, et même, semble-t-il, une petite quantité de tétrabromure.

La partie bouillant vers 155 degrés a donné à l'analyse :

Matière employée........................	$0^{gr},413$
Acide titanique..........................	$0^{gr},1605$

ou

$$Ti = 23,69 \text{ p. } 100.$$

Mélange de chlorure et de bromure d'argent..	$1^{gr},144$

Cette composition correspond à un mélange de 48 pour 100 de $Ti\,Cl^4$ et de 52 pour 100 de $Ti\,Cl^3\,Br$.

La partie bouillant vers 160 degrés a donné :

Matière employée........................	$0^{gr},4168$
$Ti\,O^2$..................................	$0^{gr},161$

ou

$$Ti = 20,97 \text{ pour } 100$$

Mélange de chlorure et de bromure d'argent..	$1^{gr},234$

On a pris 1gr,2205 de ce mélange et on l'a réduit par l'hydrogène; il a donné :

Argent métallique........................ 0gr,857

d'où

$$Cl + Br = 78,52 \text{ pour } 100.$$

La théorie pour la formule $TiCl^3Br$ exige $Ti = 21,14$ pour 100 et $Cl + Br$, 78, 86 pour 100.

Le chlorobromure de titane est un liquide incolore ou légèrement coloré en jaune par le brome, fumant à l'air et rappelant par ses propriétés le tétrachlorure de titane.

Dichlorure de titane. — Nous avons dit plus haut que l'hexachlorure dititanique n'est pas volatil. Ebelmen l'avait regardé comme tel, parce qu'il se dépose dans les parties froides du tube de porcelaine ou de verre chauffé au rouge dans lequel on le prépare; mais c'est dans ces parties seulement qu'il peut exister, et c'est là qu'il se forme par la combinaison du dichlorure dont on va parler avec le tétrachlorure. Lorsque l'hexachlorure est chauffé dans un courant d'hydrogène, d'abord à une douce température, pour chasser le tétrachlorure qui peut y être mélangé, puis plus fortement, on voit distiller du tétrachlorure, et en même temps les écailles violettes d'hexachlorure noircissent, puis se transforment en une matière noire qui se volatilise au rouge sombre et se condense en enduits veloutés dans les parties les plus froides du tube.

D'après son mode de formation et d'après ses propriétés, on ne peut douter que ce produit ne soit un sous-chlorure de titane; les analyses qui en ont été faites prouvent que c'est un dichlorure $TiCl^2$; mais il est extrêmement difficile de l'obtenir pur. La moindre trace d'air ou d'humidité provenant, soit de l'hydrogène, soit des bouchons, donne naissance à de l'acide titanique, ou à un oxychlorure dont nous parlerons plus bas, et ce n'est qu'après un grand

nombre d'essais infructueux que nous sommes arrivés à préparer un produit pur.

Nous avons d'abord cherché à réunir dans une même opération la préparation de l'hexachlorure et la transformation de ce dernier en dichlorure, afin d'éviter un transvasement qui ne peut se faire aisément sans intervention de l'humidité et de l'air. L'hydrogène, dégagé dans un appareil à production continue, passe dans un tube à sulfate de cuivre, puis dans un tube renfermant du cuivre métallique chauffé au rouge, dans un appareil à boules renfermant de l'acide sulfurique, dans deux tubes à ponce sulfurique et finalement dans un tube à anhydride phosphorique. L'appareil dans lequel se fait la réaction consiste en une cornue tubulée en verre vert, soudée à un tube large également en verre vert, long de 40 à 50 centimètres environ, qui se termine en un tube recourbé vers le bas et plongeant dans un récipient destiné à recevoir l'excès de tétrachlorure de titane. La partie du tube la plus rapprochée de la cornue est recouverte de clinquant sur une longueur de 20 à 30 centimètres, et le tube placé sur une grille à gaz. Quand tout l'air a été chassé, ce qui exige plusieurs heures, on laisse descendre le tétrachlorure de titane dans la cornue, on chauffe au rouge la partie du tube entourée de clinquant, puis on fait bouillir le tétrachlorure, à la surface duquel vient passer le courant d'hydrogène. On voit aussitôt l'hexachlorure en fines lamelles hexagonales se former, se déposer dans la portion non chauffée du tube et être entraîné en partie jusque dans le récipient. On continue ainsi jusqu'à ce qu'il se soit formé une quantité assez notable d'hexachlorure. Ce dernier s'amasse en général sur un faible espace et finit par obstruer le tube. En chauffant la partie où il s'est déposé, on peut rétablir le passage du gaz et de la vapeur. Il faut continuer l'opération jusqu'à ce que tout le tétrachlorure de la cornue ait distillé et jusqu'à ce qu'on ait chassé, à l'aide de l'hydro-

gène, toute la vapeur de tétrachlorure; sans cela le dichlorure formé se transformerait partiellement en hexachlorure par l'action de cette vapeur. Cela fait, et c'est fort long, on chauffe l'hexachlorure de manière à le décomposer, et l'on continue aussi longtemps qu'on voit des vapeurs de tétrachlorure se dégager à l'extrémité de l'appareil. On laisse refroidir dans le courant d'hydrogène; mais on ne peut encore transvaser le produit dans le tube destiné à le contenir.

En opérant ainsi, on risquerait de le voir prendre feu au contact de l'air. Ce n'est pas qu'il soit inflammable à l'air par lui-même, tout avide qu'il soit d'oxygène et d'humidité; mais c'est l'hydrogène qu'il a condensé qui le rend pyrophorique.

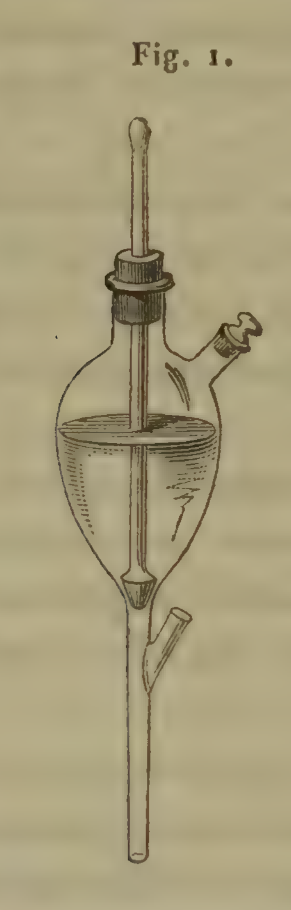
Il faut, pour éviter cet inconvénient, après que l'appareil est refroidi, y faire passer un courant d'acide carbonique pur et bien sec et recueillir rapidement le produit formé dans des tubes remplis d'acide carbonique sec, que l'on scelle aussitôt.

La partie du tube de verre qui a été chauffée pendant toute l'opération subit une altération curieuse. Soit par suite de la pénétration de l'hydrogène et de la vapeur de tétrachlorure dans l'intérieur de petites bulles imperceptibles existant dans le verre, soit par suite du dégagement d'un composé volatil provenant de la réaction du sous-chlorure de titane sur le verre, la surface intérieure du tube se remplit de boursouflures et finit par former une pellicule mince, qui remplit tout le tube. C'est une des nombreuses causes d'insuccès qu'on rencontre dans cette opération.

Pour pouvoir prolonger suffisamment celle-ci, avec une quantité de chlorure de titane qui ne soit pas trop considérable, nous avons surmonté la cornue d'un entonnoir à l'aide duquel on pouvait introduire de nouveau dans la cornue l'excès de tétrachlorure distillé, sans laisser péné-

trer d'air ou d'humidité. A un entonnoir à robinet nous avons préféré un entonnoir fermé par une tige de verre rodée; une tubulure latérale permet de verser le liquide dans l'entonnoir. L'hydrogène arrive dans la cornue par un petit tube soudé sur la douille de l'entonnoir au-dessous de l'endroit fermé par la baguette.

Fig. 1.



Même avec toutes ces précautions, il est très-difficile d'avoir un produit tout à fait pur et exempt surtout d'oxychlorure. Si l'on ne chauffe pas assez, il reste mélangé d'hexachlorure dititanique; si l'on chauffe trop, il semble que le tube lui-même soit attaqué et cède de l'oxygène, car la quantité d'oxychlorure augmente.

Nous avons mieux réussi et obtenu une quantité notable de produit pur en scindant en deux la préparation de l'hexachlorure et sa décomposition. L'hexachlorure étant obtenu en quantité suffisante, à l'aide de l'appareil décrit plus haut, on laisse refroidir l'appareil; on chasse l'hydrogène à l'aide d'acide carbonique sec et pur; on sépare le tube de la cornue par un trait de lime. On fait passer, à

l'aide d'un fil de platine fort, l'hexachlorure dans un matras d'essayeur rempli préalablement d'acide carbonique, et auquel est soudé latéralement un tube de dégagement. Un bouchon de caoutchouc traversé par un tube plongeant au fond du matras permet d'y faire arriver un courant d'hydrogène. Quand tout l'acide carbonique est chassé, le matras, placé dans un bain de sable de forme convenable, entouré d'une couronne de briquettes pour éviter le refroidissement, est chauffé à l'aide d'une lampe à gaz, au rouge sombre. L'hydrogène qui se dégage entraîne d'épaisses fumées de tétrachlorure de titane, dont quelques gouttes se condensent même dans le tube abducteur. Après un temps assez long, le dégagement de tétrachlorure diminue et s'arrête presque entièrement; on laisse alors refroidir l'appareil, tout en continuant à faire passer l'hydrogène, puis on chasse l'hydrogène par l'acide carbonique, et l'on transvase le produit dans des tubes remplis d'acide carbonique, que l'on scelle rapidement à la lampe.

On ne peut pas, comme nous avons essayé de le faire, remplacer le bain de sable par un vase rempli de soufre en ébullition; la température qu'on obtient ainsi est suffisante pour commencer la dissociation de l'hexachlorure, mais pas assez élevée pour rendre l'opération rapide et pratique.

Le dichlorure ainsi préparé se présente sous la forme d'une poudre noire légère, parfois veloutée, très-altérable à l'air et à l'humidité, en présence desquels elle blanchit. Projeté dans l'eau, il fait entendre un bruit de fer rouge, et se dissout avec un vif dégagement d'hydrogène.

L'ammoniaque donne lieu à la formation d'un volumineux précipité noir, devenant bleu, et enfin blanc, avec dégagement d'hydrogène. La solution se comporte à peu près comme celle de sesquichlorure de titane.

Quelques gouttes d'eau versées sur lui de manière à

ne pas le mouiller complétement déterminent son inflammation à l'air.

Le dichlorure de titane brûle lorsqu'on le chauffe à l'air, comme de l'amadou, en répandant des fumées de tétrachlorure et en laissant de l'acide titanique. Il est insoluble dans l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, le tétrachlorure de titane. Il réagit sur l'alcool à 99°,5, surtout lorsqu'on chauffe légèrement, avec dégagement d'hydrogène et production d'une liqueur jaunâtre, qui précipite en bleu noir par l'ammoniaque.

L'ammoniaque sèche réagit au rouge sur le dichlorure sans donner un azoture particulier. Il se forme l'azoture rouge Ti^3Az^4, avec dégagement d'hydrogène :

$$3\,TiCl^2 + 4\,AzH^3 = Ti^3Az^4 + 6\,HCl + 3\,H^2.$$

Le brome réagit sur le dichlorure en donnant un liquide fumant à l'air, qui bout vers 180 degrés et qui paraît être le chlorobromure de titane $TiCl^2Br^2$.

Le dichlorure $TiCl^2$ doit renfermer Ti = 41,32 et Cl = 58,67 pour 100.

Les analyses ont donné les résultats suivants :

I.	Matière...........	0gr,119
	Chlorure d'argent...	0,2674

Soit Cl ...... 54 pour 100

II.	Matière............	0gr,186
	Acide titanique.....	0,132
	Chlorure d'argent...	0,3961

ou

Ti.....	43,27 pour 100
Cl.....	52,68 »

Les nombres trouvés dans l'analyse II correspondent exactement à 74,31 pour 100 de $TiCl^2$ et 25,69 pour 100 de $Ti^2O^2Cl^2$. Ce dernier mélange exigerait Ti = 43,35 et Cl = 52,57 pour 100.

Il est d'ailleurs facile de reconnaître dans le produit les lamelles rectangulaires mordorées d'oxychlorure mélangées au dichlorure.

III.	Matière...........	gr 0,315
	Acide titanique.....	0,2175
	Chlorure d'argent...	0,6781

d'où

Ti.......	42,10	pour 100
Cl.......	53,2	»

Ce dernier produit se rapproche d'un mélange de 22 pour 100 de $Ti^2O^2Cl^2$ et de 78 pour 100 de $TiCl^2$, qui donnerait Ti = 43,05 et Cl = 53,4 pour 100. Un autre produit beaucoup plus fortement chauffé pendant la préparation a donné Ti = 58,07 et Cl = 26,09 pour 100. Il renfermait évidemment de l'acide titanique.

Substance d'un beau noir préparée dans le matras.

Matière	gr 0,4365
Acide titanique ...	0,296
Chlorure d'argent..	1,036
Soit Ti	41,34
Et Cl.............	58,71

Pour faire ces analyses, on a pesé un petit tube, fermé avec un bouchon de caoutchouc et rempli d'acide carbonique sec, en s'assurant bien que le poids n'en change plus lorsqu'on continue à faire passer le courant d'acide carbonique. On y verse rapidement le dichlorure du tube scellé qui le renfermait, sans qu'il y ait contact avec l'air, puis on fait de nouveau passer le courant d'acide carbonique et l'on pèse. On verse rapidement dans un vase renfermant une petite quantité d'eau la proportion de produit que l'on juge nécessaire; on fait passer encore une fois l'acide carbonique et l'on pèse. On a ainsi le poids de

la matière. La liqueur renfermant le sous-chlorure de titane est oxydée à l'aide de quelques gouttes d'acide azotique, puis précipitée par l'ammoniaque, et le chlore est dosé dans la liqueur filtrée.

II. Oxychlorure de titane.

Dans la préparation du dichlorure de titane, nous avons rencontré, d'une manière à peu près constante, mais en proportions qui vont diminuant lorsqu'on augmente les précautions pour éviter l'entrée de l'air et de l'humidité dans l'appareil, de petites lamelles mordorées, qu'Ebelmen (1) avait déjà remarquées dans les tubes où il avait préparé l'hexachlorure dititanique; il avait supposé que c'était un protochlorure de titane. Nous avons reconnu que c'est en réalité un oxychlorure répondant à la formule $Ti^2O^2Cl^2$, et appartenant, par conséquent, au même type de combinaison que l'hexachlorure dititanique Ti^2Cl^6.

Cet oxychlorure n'est pas immédiatement attaquable par l'eau, ni par l'acide azotique très-étendu à froid. Lorsqu'il est mélangé au dichlorure, on peut le séparer de ce dernier par un traitement à l'eau et par une filtration ; néanmoins, dans ce cas, il paraît être toujours un peu altéré. Dans la préparation du dichlorure, on n'en obtient que de très-faibles quantités, même en recherchant les circonstances favorables pour sa production. Nous avons pensé que nous en obtiendrions davantage en faisant réagir un mélange d'hydrogène et de tétrachlorure de titane sur l'acide titanique, au rouge vif. En effet, dans ces conditions, la quantité produite est un peu plus considérable, quoique encore bien faible : la petite quantité d'eau formée par la réduction de l'acide titanique par l'hydrogène fournit l'oxygène nécessaire à la production

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XX, p. 391.

de l'oxychlorure, et les parois du tube de porcelaine ou de verre se tapissent d'un enduit velouté de cristaux. Ces derniers sont des lames rectangulaires, qui paraissent orthorhombiques, l'extinction de la lumière polarisée se faisant lorsque l'axe des lames est parallèle au plan de polarisation du polariseur ou de l'analyseur croisés; les lames sont d'un jaune brun mordoré et laissent passer une lumière rouge brun : elles sont attaquables par l'ammoniaque, qui les fait noircir, puis devenir blanches en gardant leur forme, et par l'acide azotique; avec l'ammoniaque, on peut constater un dégagement d'hydrogène. Cela se fait surtout facilement lorsqu'on a chauffé l'oxychlorure au bain-marie, en vase clos, avec l'ammoniaque, au moment de l'ouverture du tube. C'est une preuve que l'oxychlorure n'appartient pas au type $TiCl^4$, mais à celui de l'hexachlorure Ti^2Cl^6.

L'oxychlorure se conserve assez longtemps à l'air, mais il finit par blanchir en se transformant en acide titanique. Lorsqu'on le chauffe à l'air, il brûle en donnant de l'acide titanique et des fumées de tétrachlorure. Les analyses qu'on en a faites n'ont pas donné de résultats tout à fait satisfaisants, d'une part, à cause de la très-faible quantité de matière, de l'autre, à cause des impuretés qu'il n'a pas été possible d'éviter. Il est très-probable qu'il y a un peu d'acide titanique mélangé aux produits analysés. Néanmoins les analyses suffisent, avec les caractères indiqués plus haut, pour prouver que c'est bien de l'oxychlorure $Ti^2O^2Cl^2$ que l'on a obtenu.

On a vu, d'ailleurs, plus haut, que des analyses de dichlorure mélangé d'oxychlorure ont donné des nombres correspondant exactement à la composition de ces deux corps.

La formule $Ti^2O^2Cl^2$ exige

$$Ti = 49{,}26;\quad Cl = 34{,}97;\quad O = 15{,}76.$$

I. Matière	$\overset{gr}{0},1875$
TiO^2	0,157
AgCl	0,2335

Soit Ti. 50,72 pour 100
Cl..... 31,07 »

II. Matière	$\overset{gr}{0},153$
TiO^2	0,126

Soit Ti... 50,20 pour 100

III. Matière	$\overset{gr}{0},1428$
TiO^2	0,1175

Soit Ti... 50,16 pour 100

III. Sesquioxyde de titane.

Dans les opérations où nous avons préparé l'oxychlorure de titane par l'action d'un mélange d'hydrogène et de chlorure de titane sur l'acide titanique, nous avons trouvé ce dernier transformé en une matière cuivrée à reflets violacés, qui, examinée au microscope, s'est montrée formée de cristaux isolés ou groupés. Ce n'est pas seulement le contenu des nacelles qui a pris cet aspect : les tubes de porcelaine sont d'ordinaire revêtus d'un enduit de même nature et de cristaux isolés en jolies lames hexagonales. Il ne faut pas confondre cet enduit cuivré avec un autre enduit jaune de laiton foncé, qui se présente souvent dans la partie antérieure des tubes et des nacelles, et qui recouvre même parfois les cristaux rouges. Cet enduit jaune est de l'azoture de titane qui a pris naissance aux dépens de l'azote de l'air; nous montrerons plus bas quelle est sa composition.

Quant aux cristaux hexagonaux rouge de cuivre, ils ne sont autre chose que le sesquioxyde de titane, provenant de la réduction de l'acide titanique par l'hydrogène, et

amené à cristallisation à la faveur du chlorure de titane, lui-même en partie transformé en sesquioxyde, par l'eau provenant de la réduction de l'acide titanique. Ebelmen [1] a indiqué qu'en faisant réagir l'hydrogène sec sur l'acide titanique, à une haute température, on voit la matière noircir et subir une perte de poids correspondant à peu près à ce qu'il faut pour sa réduction en sesquioxyde. La transformation en sesquioxyde n'était pourtant pas encore complète. L'expérience la plus approchée a donné une perte trop faible de 6,5 pour 100.

Dans nos expériences, nous avons obtenu le sesquioxyde pur avec un éclat métallique et une couleur rouge violacé. La forme des cristaux est assez caractéristique pour ne pas laisser de doute; elle peut être distinguée à la loupe et mieux encore au microscope. On y trouve les facettes du fer oligiste de l'île d'Elbe : les faces pentagonales du rhomboèdre primitif p, les couples de faces triangulaires ou quadrangulaires de l'isoscéloèdre e_3, et enfin les bases triangulaires a^1 avec les angles remplacés par des biseaux. Les bases sont moins brillantes que les faces p et e_3, dont l'éclat est très-vif; elles sont aussi d'un violet plus prononcé

On voit que l'angle $a^1 p$ du sesquioxyde de titane est plus petit que celui du fer oligiste, tandis que celui du fer titané (ilménite) est plus grand.

Malgré la petite dimension des cristaux, qui ne dépasse pas de $\frac{10}{100}$ à $\frac{15}{100}$ de millimètre, leur éclat est assez vif pour que nous ayons réussi à les mesurer au goniomètre de Wollaston. Les mesures ont confirmé ce qu'avait indiqué l'aspect des cristaux, c'est-à-dire leur isomorphisme avec le fer oligiste et l'ilménite. Nous avons trouvé pour les angles des normales aux faces suivantes (moyennes de plusieurs mesures) : $pa^1 = 56°40'$; $a^1 e_3 = 60°24'$;

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XX, p. 392.

e_3e_3 (par-dessus l'arête horizontale commune) = 59°17'; e_3p (zone e_3pe_3) = 25°46'.

En prenant comme point de départ l'angle a^1p = 56°40', le calcul donne pour les autres :

a^1e_3	60°20'
e_3e_3	59°20'
e_3p	25°45'

Les angles correspondants du fer oligiste sont :

a^1p	57°30'
a^1e_3	61°7'
e_3e_3	57°46'
e_3p	25°58'

M. de Kokscharow a assigné récemment, d'après des mesures très-précises [1], au fer titané l'angle a^1p = 57°58'28". Il y a longtemps que G. Rose, pour interpréter la constitution des fers titanés, avait admis que le sesquioxyde de fer est isomorphe avec le sesquioxyde de titane. Mosander supposait, au contraire, que c'était la combinaison $TiFeO^3$, qui était isomorphe avec Fe^2O^3. Rammelsberg a fait observer, à l'appui de cette dernière hypothèse, que, beaucoup de fers titanés renfermant de la magnésie, on serait amené, en suivant G. Rose, à admettre l'existence d'un sesquioxyde de magnésie [2]. A quoi l'un de nous a ajouté que les cristaux de titanate de magnésie obtenus par Ebelmen sont hexagonaux, ce qui rend encore plus probable leur isomorphisme avec le titanate de fer [3]. On voit que les deux hypothèses de G. Rose et de Mosander sont loin d'être inconciliables.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIX, p. 784.

(2) *Poggendorff's Annalen*, t. CIV, p. 497, et *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 92.

(3) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. V, p. 202; 1863.

Mais nos mesures montrent que l'ilménite ne peut pas être regardée comme un simple mélange des deux composés isomorphes Ti^2O^3 et Fe^2O^3. Si cela était, il faudrait que l'angle de $FeTiO^3$ fût la moyenne entre les angles de Ti^2O^3 et Fe^2O^3, comme celui de la dolomie est la moyenne entre les angles de la calcite et de la giobertite. Comme il n'en est rien, on est conduit à admettre l'existence de trois composés isomorphes Ti^2O^3, $FeTiO^3$, Fe^2O^3, susceptibles de se mélanger.

L'isomorphisme de Fe^2O^3 et de $FeTiO^3$ suffit d'ailleurs pour expliquer les variations de composition des fers titanés; car, à de rares et douteuses exceptions près, ceux-ci ne renferment pas plus de titane que n'en exige la formule $FeTiO^3$.

Ce qui peut surprendre, c'est le rapprochement que l'isomorphisme des sesquioxydes de fer et de titane établit entre deux éléments que l'on n'est pas habitué à classer l'un à côté de l'autre. Ce rapprochement est pourtant justifié par d'autres faits encore : l'hexachlorure dititanique est hexagonal comme l'hexachlorure diferrique. Nous avons montré plus haut qu'il existe un dichlorure titanique, comme il existe un dichlorure ferreux. Le sesquioxyde de titane donne avec l'acide sulfurique un sel cristallisant en lamelles hexagonales comme le sulfate ferrique. Nous signalerons encore l'existence d'azotures formés pour les deux corps dans des conditions semblables et l'analogie des spectres qui sont tous deux très-compliqués, quand ceux de l'étain et du silicium ne le sont pas.

Est-ce à dire qu'il faille pour cela éloigner le titane du silicium et de l'étain, avec lesquels on le classe habituellement? Non, les analogies remarquables qu'il présente avec ces corps simples n'en subsistent pas moins en ce qui concerne les composés du titane tétratomique proprement dit. Il résulte seulement des faits observés que les rapprochements entre divers éléments, en raison de leur

isomorphisme, peuvent varier suivant les degrés d'oxydation ou généralement de combinaison que l'on étudie.

En faisant un tableau des combinaisons oxygénées et chlorées correspondantes du silicium, du titane et du fer, on verra le parallélisme existant entre les combinaisons des deux premiers éléments pour les degrés supérieurs d'oxydation et de chloruration s'arrêter et passer aux deux autres pour les degrés inférieurs :

SiO^2	TiO^2	
Si^2Cl^4	$TiCl^4$	
	Ti^2O^3	Fe^2O^3
Si^2Cl^6	Ti^2Cl^6	Fe^2Cl^6
		FeO
	$TiCl^2$	$FeCl^2$

Cela tendrait à faire de plus en plus de l'isomorphisme quelque chose de mécanique, le nombre des atomes combinés jouant un rôle prépondérant, et la nature même des atomes intervenant surtout par l'atomicité pour déterminer le nombre des atomes qui entrent en combinaison.

Le sesquioxyde de titane constitue une poudre d'un rouge cuivré avec des reflets violacés. Il présente parfois des irisations jaunes ou bleues qui rappellent tout à fait celles de certains échantillons de fer oligiste. Dans deux opérations, les tubes ayant été très-fortement chauffés se sont fendus par le refroidissement, et un peu d'air y a pénétré malgré le courant d'hydrogène; la matière est devenue bleue superficiellement sans changer sensiblement de composition.

Il est assez dur pour rayer le verre, mais non pas le quartz, tandis que les azotures de titane rayent jusqu'à la topaze et ont à peu près la dureté du corindon. Sa densité prise à 10 degrés est de 4,601.

Il n'est pas attaqué par l'acide azotique bouillant, mais bien par l'acide sulfurique bouillant; l'attaque se produit

avec dégagement d'acide sulfureux, et il se forme de l'acide titanique.

La réduction peut aller jusqu'à la mise en liberté du soufre, lorsque le mélange est chauffé à l'abri de l'air. L'acide fluorhydrique le dissout à une douce chaleur. L'eau régale l'attaque également.

Chauffé avec la potasse fondue, il donne lieu à un dégagement d'hydrogène et d'ammoniaque. Nous avons constaté que le produit employé pour cette expérience ne donnait pas trace d'azote, lorsqu'on en fait brûler avec l'oxyde de cuivre, sur lequel il réagit d'ailleurs facilement au rouge. Ce fait peut avoir induit en erreur les chimistes et avoir fait confondre le sesquioxyde de titane avec les azotures.

Le sesquioxyde calciné à l'air à une haute température (sur le chalumeau à gaz) se transforme en acide titanique; c'est en employant cette propriété ou en le chauffant avec l'acide sulfurique qu'on y a dosé le titane.

I. Matière		0^{gr},5025
Acide titanique après calcination, avec addition d'acide sulfurique		0,559
Soit Ti	67,83 p. 100	
II. Matière		0,664
Acide titanique après calcination		0,737
Soit Ti	67,67	
La formule Ti^2O^3 exige Ti		67,56

Lorsque le sesquioxyde est mélangé d'azoture, on trouve naturellement des nombres plus élevés pour le titane.

C'est ainsi qu'une matière d'aspect jaune a donné

Matière, 0^{gr},256; $TiO^2 =$ 0^{gr},2915; soit Ti = 70,38 pour 100.

Ayant pensé que la cristallisation du sesquioxyde de titane pourrait être attribuée dans notre expérience à l'action de l'acide chlorhydrique, comme celle du sesquioxyde

de fer dans la belle expérience de M. H. Deville [1], nous avons fait passer sur de l'acide titanique, dans un tube de porcelaine chauffé au feu de coke, un mélange d'hydrogène et d'acide chlorhydrique secs. Dans ces conditions, nous n'avons pas obtenu de sesquioxyde de titane, mais une matière cristalline gris bleu, en apparence homogène, qui se rapproche beaucoup d'un oxyde intermédiaire de titane obtenu déjà par M. H. Deville par un procédé analogue et auquel il a donné la formule $Ti^3 O^5$.

Le produit bleu a donné à l'analyse :

I.	Matière	0,6325 gr
	Acide titanique	0,6645

Soit Ti = 64,10 pour 100

II.	Matière	1,097
	Acide titanique	1,1555

Soit Ti = 64,22

La formule $Ti^3 O^5$ exige Ti = 65,21. Ti O^2 renferme 60,97 pour 100 et $Ti^2 O^3$ = 67gr,56 pour 100 de titane.

Il semble que la présence du chlorure de titane en quantité notable est nécessaire pour donner le sesquioxyde, ou au moins pour faciliter sa production. Le chlorure peut, en effet, agir à la fois en desséchant l'hydrogène et en décomposant immédiatement l'eau produite par l'action de l'hydrogène sur l'acide titanique. C'est bien ce qui a lieu, car les parois du tube et celles de la nacelle sont recouvertes de sesquioxyde provenant en grande partie au moins du tétrachlorure.

Dans l'expérience faite avec l'hydrogène et l'acide chlorhydrique, il y a eu cependant production d'une petite quantité de chlorure de titane, dans les conditions où nous opé-

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIII, p. 163; 1861.

rions, c'est-à-dire au feu de coke; pendant toute la durée du passage des gaz, ceux-ci sortaient de l'appareil en donnant une fumée qui, condensée dans l'eau, a laissé une petite quantité d'acide titanique.

ACTION DU CHLORURE DE TITANE, DU CHLORE ET DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR LES FERS TITANÉS ET SUR LES MÉLANGES D'ACIDE TITANIQUE ET D'OXYDE DE FER.

D'après ce qui a été dit plus haut, le titanate de fer peut être considéré comme un composé intermédiaire entre le sexquioxyde de fer et le sesquioxyde de titane :

$$Ti^2O^3,\ FeTiO^3,\ Ti^2O^3.$$

Il semble qu'il doive exister un chlorure correspondant au fer titané, qui serait placé d'une manière analogue entre les hexachlorures diferrique et dititanique.

Nous avons cherché en vain jusqu'ici à réaliser la production d'un tel composé; mais, dans nos expériences, nous avons rencontré plusieurs faits intéressants que nous allons mentionner.

Nous n'avons réussi à combiner ni à froid, ni à chaud le protochlorure de fer et le tétrachlorure de titane.

Ayant fait réagir le tétrachlorure de titane au rouge sur des oxydes ferreux, nous avons constaté que le chlore est enlevé au titane, avec formation d'acide titanique et de chlorure de fer.

Lorsqu'on place dans une nacelle de porcelaine du carbonate ferreux, par exemple, et que sur la nacelle introduite dans un tube de porcelaine chauffé au rouge on fait passer de la vapeur de chlorure de titane dans une atmosphère d'acide carbonique, on voit se déposer dans l'allonge en verre qui suit le tube de porcelaine de brillantes lamelles hexagonales d'un jaune d'or. Après refroidissement, le tube de porcelaine est lui-même rempli, à son ex-

trémité voisine de l'allonge, d'une masse écailleuse rouge brun; entre l'extrémité du tube et la nacelle, on trouve du protochlorure de fer cristallisé; la nacelle ne renferme que de l'acide titanique cristallisé blanc.

La masse écailleuse et les lamelles jaunes d'or, quelque soin que l'on prenne de les dépouiller de chlorure de titane, contiennent toujours du titane; néanmoins elles ne paraissent être que de l'hexachlorure diferrique mélangé de protochlorure de fer et de chlorure de titane.

Lorsqu'on fait passer du chlorure de titane dans une atmosphère d'acide carbonique, pur et sec, sur du fer titané réduit en poudre, on voit se condenser dans le tube en verre, qui fait suite au tube en porcelaine, une matière écailleuse jaune rouge : c'est encore du sesquichlorure de fer mélangé de protochlorure et de chlorure de titane. La nacelle renferme de l'acide titanique d'un blanc légèrement jaunâtre, cristallisé sous la forme de rutile.

Le chlore réagit également au rouge sur le fer titané; la réaction commence au rouge sombre. Il se volatilise des paillettes dorées de sesquichlorure de fer; en même temps il se dégage de l'oxygène. L'acide titanique restant n'est que légèrement jaunâtre.

Lorsque la température est élevée, il se volatilise une notable proportion de titane. C'est ce que nous avons constaté en opérant avec du rutile pulvérisé, et dans un tube chauffé au feu de coke.

$0^{gr},3435$ se sont réduits en une opération ayant duré deux ou trois heures à $0^{gr},1065$. Il s'est dégagé de l'oxygène pendant l'opération. La partie fine de la poudre a disparu, il ne reste que les fragments plus grossiers, qui ont conservé leur couleur jaune.

Nous avons pensé que l'on pouvait fonder sur ces observations une méthode de séparation du fer et du titane. On sait combien cette séparation est difficile par les procédés ordinaires, qui fournissent habituellement de l'acide tita-

nique jaune renfermant encore notablement de fer. Nous avons réussi à obtenir l'acide titanique blanc et pur en attaquant le fer titané ou le mélange d'acide titanique et de sesquioxyde de fer, par un courant d'acide chlorhydrique mêlé de chlore. L'opération doit être conduite comme suit : les deux appareils à chlore et à acide chlorhydrique sont mis en communication à l'aide d'un tube à trois branches avec l'une des extrémités d'un tube en verre très-peu fusible; celui-ci est étiré à son autre extrémité, et réuni, à l'aide d'un tube en caoutchouc, avec un appareil à trois boules contenant de l'eau, qui est lui-même attaché par un tube en caoutchouc avec un long tube droit en verre, servant à l'échappement des gaz dans la cheminée et à la condensation d'une trace de chlorure ferrique qui peut être entraînée jusque-là.

Le tube en verre dur repose dans une gouttière en clinquant, et est recouvert par une autre lame de clinquant disposée aussi en gouttière et pouvant être enlevée de manière à permettre de voir le contenu de la nacelle.

La matière à traiter est placée dans une nacelle en porcelaine ; à la place que celle-ci doit occuper dans le tube, on dépose, à l'aide d'une main en clinquant attachée à une baguette de verre, une petite quantité de silice en poudre fine, destinée à empêcher la nacelle d'adhérer au tube.

On peut négliger cette précaution quand le tube employé est en verre très-peu fusible.

L'opération dure environ deux heures et demie et peut se faire, pendant la première demi-heure, au-dessous du rouge. On la continue aussi longtemps que l'acide titanique de la nacelle est jaune. Il faut éviter d'élever la température plus qu'il n'est nécessaire de peur de volatiliser un peu de titane. Après la fin de l'opération, on recueille tout le perchlorure de fer, en lavant soigneusement le tube en verre infusible, l'appareil à boules et le tube abducteur, puis on précipite le sesquioxyde de fer. S'il y a

lieu de craindre qu'il n'y ait eu une petite quantité de titane volatilisé, on traite le précipité de sesquioxyde de fer comme la matière primitive et l'acide titanique reste comme résidu.

$0^{gr},350$ de fer titané de Krageroë (Norwége) ont donné un résidu d'acide titanique blanc de $0^{gr},1545$, soit de $44^{gr},14$ pour 100. Il a dû se volatiliser un peu de titane; en effet, le tube de verre présentait en un point un enduit blanc d'acide titanique. Ce dernier s'était formé par la décomposition du chlorure de titane par l'eau. Il faut éviter qu'il ne se condense de l'eau dans les parties du tube qui sont destinées à être chauffées, ce qui peut donner lieu à l'inconvénient que nous venons de signaler.

Il importe aussi de calciner la nacelle avec l'acide titanique dans l'air avant de la peser, afin de chasser le chlore qui a pu pénétrer dans les pores de la porcelaine, ce qui l'alourdit d'une façon sensible. D'un autre côté il est bon, lorsqu'on a opéré à une température très-élevée comme celle du feu de coke, après avoir fait la pesée, de vérifier le poids de la nacelle, qui peut avoir quelque peu diminué sans doute par la volatilisation d'un chlorure. Cela peut arriver surtout avec certaines espèces de porcelaine, qui sortent de l'appareil boursouflées et évidemment attaquées.

Dans une autre opération, $0^{gr},451$ de fer titané ont donné $0^{gr},201$ d'acide titanique, soit 44,56 pour 100.

Enfin $0^{gr},4615$ du même fer titané ont laissé $0^{gr},2035$ d'acide titanique à peine jaunâtre dans la partie de la nacelle opposée à l'arrivée du gaz, soit 44,52 pour 100.

On a trouvé d'autre part $0^{gr},275$ de sesquioxyde de fer, soit 59,58 pour 100.

La quantité de protoxyde de fer correspondant à 44,52 pour 100 d'acide titanique est de 39,08 pour 100. Les $0^{gr},4615$ employés augmenteraient donc, pour passer à l'état de peroxyde, de $0^{gr},020$. Or l'augmentation de poids en oxygène est de $0^{gr},019$.

A ces 39,08 de protoxyde correspondaient 43,42 de peroxyde; sur le total de 59,58 pour 100, 16,16 étaient donc primitivement contenus dans la substance.

Or

TiO^2	44,02
FeO	39,08
Fe^2O^3	16,40

donnent un total de 100.

L'attaque de la substance par le mélange de chlore et d'acide chlorhydrique est plus facile et exige une température moins élevée lorsqu'on a préalablement réduit l'oxyde de fer par l'hydrogène. En ayant soin d'employer l'hydrogène humide, on ne risque pas de réduire en même temps l'acide titanique à l'état de sesquioxyde ou d'oxyde Ti^3O^5; si cela arrivait, il y aurait volatilisation, au moment de l'attaque par le chlore, d'une partie notable du titane.

$0^{gr},506$ de fer titané ont été traités de la sorte et ont laissé $0^{gr},2225$ d'acide titanique. On a trouvé, d'autre part, $0^{gr},304$ de sesquioxyde de fer, qui ont laissé, après un nouveau traitement, un résidu blanc de 0,008 (TiO^2?). Il résulte de là, en ne tenant pas compte de ce résidu,

$$43,97\,TiO^2; \quad 38,6\,FeO; \quad 17,2\,Fe^2O^3.$$

38,6 est calculé pour correspondre à 43,97. L'augmentation de poids, par l'absorption d'oxygène, devrait être de 4,28; elle est, d'après les chiffres trouvés, de 4,05. D'autre part, si l'on compte le résidu comme acide titanique, on trouve 45,5 TiO^2, $Fe^2O^3 = 58,5$; ce qui exigerait 39,95 FeO, une augmentation de poids de 4,99, et $Fe^2O^3 = 13,56$,

$$\left.\begin{array}{r}45,5\\39,95\\13,56\end{array}\right\} = 99,01.$$

AZOTURES DE TITANE.

D'après les recherches de M. Wöhler (1), il existerait quatre azotures de titane différents, répondant aux formules

$$Ti^3Az,\quad TiAz,\quad Ti^5Az^3 = 2TiAz + Ti^3Az,$$
$$Ti^3Az^2 = 3TiAz + Ti^3Az\,(Ti = 25),$$

ou, avec le nouveau poids atomique du titane,

$$Ti^3Az^2,\quad TiAz^2,\quad Ti^5Az^6,\quad Ti^3Az^4.$$

Parmi ces composés, le premier n'a pas été isolé, et l'illustre chimiste de Göttingen a conclu son existence de la formule $TiCy + 3Ti^3Az = Ti^{10}CAz^4$, qu'il a admise pour les cubes des hauts-fourneaux. Plusieurs des formules précédentes sont compliquées, ou difficiles à mettre d'accord avec les atomicités du titane telles qu'elles étaient connues, et telles qu'elles résultent de nos recherches. Il nous a semblé qu'il n'était pas inutile de reprendre l'étude de ces composés. Nous avons trouvé, en effet, qu'en laissant de côté l'azoture Ti^3Az^2, dont l'existence est admise dans les cristaux cubiques des hauts-fourneaux, il n'existe que deux autres azotures, dont la composition répond aux formules Ti^3Az^4 et $TiAz$, ou plutôt Ti^2Az^2, tout à fait d'accord avec l'atomicité des deux éléments que renferment ces composés. Le premier, celui obtenu par Liebig (2) en faisant chauffer le chlorure de titane ammoniacal dans un courant d'ammoniaque, correspond au tétrachlorure de titane et à l'acide titanique, chacune des quatre atomicités des 3 atomes de titane étant saturée par une des trois atomicités des 4 atomes d'azote. L'autre, que nous avons obtenu par l'action de l'ammoniaque sur le sesquioxyde de titane

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIX, p. 175.
(2) *Poggendorff's Annalen*, t. XXI, p. 159.

ou sur l'acide titanique, $Ti^2 Az^2$, correspond au sesquioxyde de titane et à l'hexachlorure dititanique. Nous n'avons pas encore réussi à préparer d'autre azoture de titane, et, en particulier, l'action du dichlorure de titane sur l'ammoniaque, dans les conditions où nous avons opéré, n'a fourni que de l'azoture $Ti^3 Az^4$ avec dégagement d'hydrogène.

Azoture, $Ti^2 Az^2$. — M. Wöhler avait étudié déjà l'action de l'ammoniaque sur l'acide titanique et reconnu qu'il y avait formation d'un azoture de titane. Ce corps, auquel il attribue la formule $Ti Az^2$, se forme, dit-il, lorsqu'on expose l'acide titanique, fortement chauffé, à un courant de gaz ammoniac bien sec; on laisse refroidir l'azoture dans le courant; il se présente alors sous la forme d'une poudre violet foncé, possédant une nuance rouge de cuivre, analogue à la poudre d'indigo sublimé.

De cette description et des analyses qui se bornent à des dosages de titane, sans dosages correspondants d'azote, ainsi que des observations que nous avons faites, on peut conclure que les produits considérés par M. Wöhler, comme l'azoture $Ti Az^2$, sont des mélanges de l'azoture que nous allons décrire avec le sesquioxyde de titane.

Nous avons fait passer un courant d'ammoniaque préparée par l'action de la chaux sur le sel ammoniac [1] et desséchée par son passage dans trois tubes de 1 mètre de long environ chacun, renfermant, l'un de la potasse, et les deux autres de la baryte anhydre, dans un tube en porcelaine, chauffé au fourneau à réverbère, à un feu de coke.

Dans le tube étaient placées une ou deux nacelles de porcelaine, renfermant soit de l'acide titanique en poudre fine, pour s'échapper, soit, pour abréger l'opération, du

---

[1] Il est beaucoup plus difficile de dessécher convenablement l'ammoniaque obtenue en chauffant une solution concentrée de cet alcali.

4.

sesquioxyde de titane. L'ammoniaque ou les gaz provenant de sa décomposition étaient obligés de traverser une couche de 1 ou 2 centimètres de mercure, afin d'éviter, autant que possible, l'entrée de l'air dans l'appareil, ainsi que celui de l'humidité. On ne commençait à chauffer l'appareil que quand tout l'air était chassé.

Pour obtenir un bon résultat, il est indispensable de continuer l'opération pendant plusieurs heures. La transformation de l'acide titanique et même du sesquioxyde est extrêmement lente, et souvent elle n'est que partielle, donnant, dans la première nacelle ou même seulement dans les parties supérieures de celle-ci, une matière jaune d'or, tandis que le reste présente des teintes plus ou moins rouges et cuivrées, et même, dans des opérations très-incomplètes, des parties d'un noir bleuâtre.

Ces dernières se sont présentées même en employant le sesquioxyde. Leur présence montre que l'eau formée aux dépens de l'ammoniaque et du sesquioxyde des parties antérieures de la nacelle réagit sur celui qui est contenu dans les parties suivantes et le transforme en oxyde bleu ou en un mélange de celui-ci et de sesquioxyde. Il faut une action prolongée de l'hydrogène sec provenant de la décomposition de l'ammoniaque et de l'ammoniaque elle-même pour transformer cet oxyde, d'abord en sesquioxyde, puis en azoture. Il est difficile d'admettre qu'il y ait, dans ces conditions, formation de l'azoture Ti^3Az^4, car ce dernier, chauffé dans un courant d'hydrogène, se transforme en Ti^2Az^2.

Une première opération faite sur le fourneau à gaz, avec l'acide titanique et l'ammoniaque, après cinq chauffes successives, a donné une matière rouge cuivre, renfermant 67,0 pour 100 de titane.

Une deuxième, faite au feu de coke et avec de l'ammoniaque, plus soigneusement séchée et répétée plusieurs fois aussi, a donné un produit cuivré, qui renfermait 75,51 de

titane ($0^{gr},243$ de matière ont donné $0^{gr},301$ d'acide titanique). Une autre opération, avec trois tubes desséchants, ayant duré quatre heures, a donné un azoture renfermant 77,35 de Ti ($0^{gr},201$ de matière ont donné $0^{gr},255$ d'acide titanique).

Un produit jaune a donné

Ti 77,33
(Azoture = $0^{gr},220$, $TiO^2 = 0^{gr},279$).

Un produit jaune rougeâtre a donné seulement

Ti .... 72,22 pour 100
($0^{gr},206$, $TiO^2 = 0^{gr},244$).

Enfin un produit d'un jaune d'or pur, obtenu après cinq opérations de quatre heures environ, a donné

Ti .... 78,11 pour 100
(Matière = $0^{gr},258$, $TiO^2 = 0^{gr},3305$).

Le même a donné

Azote .... 20,02 pour 100
(Matière employée... $0^{gr},4415$, Azote... $76^{cc},5$,
Bar... $762^{mm},0$, T... $19°,5$).

La formule $Ti^2 Az^2$ exige

Ti 78,12
Az 21,88

Un autre produit d'un beau jaune a donné

Azote .... 22,39 pour 100
(Matière employé... $0^{gr},314$, Azote... $63^{cc},1$ à 23 degrés
et $748^{mm},0$).

Une matière rouge brun incomplétement transformée a donné

Ti.......................... 66,42
(Matière..... 0^{gr},2965, TiO^2..... 0^{gr},327)

et

Az.......................... 8,80

(Matière... 0^{gr},3333, Azote.... 25^{gr},8 à 19°,6 et 752^{mm},7).

Une autre pareille rouge a donné

Ti.......................... 67,51
(Matière... 0^{gr},3312, TiO^2... 0^{gr},3667)
Azote.......................... 7,49

(Matière... 0^{gr},3622, Azote... 23^{cc},8 à 26°,6 et 755^{mm},5).

Si l'on regarde l'azote comme contenu à l'état de Ti Az, le titane combiné avec l'azote = 26,75. Il restera 40,76 de Ti combiné avec O, ce qui donnerait, pour la composition de l'oxyde, 61,98 de Ti, ce qui correspondrait à un mélange de $Ti\,O^2$ et Ti^3O^5.

La matière, vue au microscope, présente d'ailleurs des points noirs, qui sont situés principalement à l'intérieur des grains agglomérés d'azoture.

La densité de l'azoture Ti^2Az^2 a été trouvée de 5,28 à 18 degrés. C'est une poudre amorphe ou un enduit d'un jaune de laiton, qui se transforme en acide titanique par calcination à l'air à haute température.

L'azoture Ti^2Az^2 a été obtenu encore, mélangé de charbon, en faisant passer un courant de cyanogène sur de l'acide titanique au rouge vif. On n'a pas obtenu, dans ces conditions, de cyanure, ni rien ressemblant au composé des hauts-fourneaux regardé comme un cyano-azoture.

Azoture, Ti^3Az^4. — Ce corps se prépare facilement en suivant les indications de MM. H. Deville et Wöhler [1],

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LII, p. 97.

c'est-à-dire en chauffant au rouge un mélange de vapeurs de sel ammoniac et de tétrachlorure de titane. Pour éviter l'intervention de l'air, nous avons opéré dans un courant d'acide chlorhydrique. Nous avons obtenu ainsi l'azoture en belles croûtes cristallines d'un rouge violacé, qui se détachent facilement du tube en verre dans lequel on a fait l'opération, lorsqu'elles sont assez épaisses; dans le cas contraire, on peut les isoler facilement par l'action de l'acide fluorhydrique.

Les croûtes, regardées au microscope, montrent des pointements triangulaires aigus, qui paraissent appartenir à un rhomboèdre. L'angle de ce dernier rappelle le rhomboèdre inverse de la calcite.

Le tube de verre est d'ailleurs fortement attaqué et rempli de grosses bulles, qui en soulèvent la partie superficielle intérieure de façon à presque boucher le tube. Les bulles renferment une vapeur qui fume à l'air, probablement du chlorure de titane mêlé à de l'acide chlorhydrique qui y pénètre à travers la pellicule à demi fondue qui les recouvrait.

Cet azoture se transforme facilement dans le composé précédemment décrit lorsqu'on le chauffe au rouge dans un courant d'hydrogène. Il se produit de l'ammoniaque et l'azoture violet devient jaune et prend alors tout à fait l'aspect du produit obtenu directement par l'action de l'ammoniaque sur l'acide titanique. Il en présente également la composition.

Cette transformation se fait encore mieux dans un courant d'ammoniaque sèche.

En résumé, nous avons fait voir, dans ce Mémoire, que les composés du titane se rapportent à trois types de combinaison bien définis, correspondant aux chlorures $TiCl^4$, Ti^2Cl^6, $TiCl^2$. Nous avons décrit le dichlorure

$TiCl^2$, l'oxychlorure $Ti^2O^2Cl^2$, le sesquioxyde Ti^2O^3, l'azoture Ti^2Az^2, qui n'étaient pas encore connus, et nous avons montré l'analogie remarquable qui existe entre les combinaisons du titane correspondant au deuxième type et les combinaisons ferriques.

RECHERCHES SUR LES FONCTIONS DES CHAMPIGNONS;

Par M. A. MÜNTZ.

Première Partie.

DES MATIÈRES SUCRÉES CONTENUES DANS LES CHAMPIGNONS.

Les recherches qui font l'objet de ce travail ont été entreprises pour déterminer la nature des sucres qui entrent dans la constitution des champignons et pour éclaircir quelques questions, encore obscures, des fonctions respiratoires de ces êtres qui peuvent se placer parmi les plus simples du règne végétal. C'est cette simplicité d'organisation qui permet de suivre avec plus de facilité les modifications qui s'effectuent dans les substances qu'ils renferment. En outre, l'intérêt qui s'attache à leur étude est considérablement augmenté par les transformations que quelques-uns d'entre eux sont aptes à faire subir à un grand nombre de matières organiques.

Dans des travaux qui datent du commencement du siècle, Braconnot [1] a fait une série de recherches analytiques sur les champignons. A cette époque l'analyse immédiate des plantes était très-cultivée et, contrairement à ce qui se fait de nos jours, les chimistes s'attachaient non-seulement

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. LXXX, 1811.

à isoler telle ou telle substance, mais à déterminer la nature et la quantité de tous les principes qui formaient le végétal qu'ils examinaient. Cette méthode présentait de grands avantages, et, si elle était appliquée aujourd'hui avec les moyens dont la Science dispose, l'étude de la transformation des matières dans les êtres organisés ferait des progrès plus rapides, et bien des problèmes que les physiologistes osent à peine aborder seraient déjà résolus.

A l'époque où Braconnot faisait ses recherches, un moins grand intérêt s'attachait à l'étude des champignons, car on était loin de soupçonner que les phénomènes de fermentation et de putréfaction étaient attribuables à des êtres organisés parmi lesquels les champignons se plaçaient au premier rang.

Je me suis attaché d'abord à caractériser les sucres qui entrent dans la composition des champignons et à en rechercher les transformations. Le rôle de la matière sucrée dans la vie des plantes est des plus importants : c'est la forme par laquelle passe le plus ordinairement le carbone, tant pour s'éloigner que pour s'approcher du maximum d'organisation. Tout ce qui peut éclairer l'histoire de ces corps se rattache donc aux fonctions les plus intimes des végétaux.

Braconnot a trouvé, dans certaines espèces, une matière sucrée qu'il a nommée *sucre de champignons* et dont des recherches ultérieures ont démontré l'identité avec la mannite.

Pendant l'automne de 1872, j'ai examiné, sous le point de vue de la matière sucrée, un grand nombre de champignons recueillis dans les forêts du Liebfrauenberg, en Alsace. Le plus grand nombre contenait de la mannite, facile à extraire à l'état de cristaux, sur lesquels on a pu vérifier tous les caractères de cette matière. D'autres donnaient un sirop qui déposait, au bout de quelques heures ou de quelques jours, des cristaux fort différents de ceux

que donne la mannite, formant des octaèdres rectangulaires dont quelques-uns portaient nettement une facette hémiédrique. Après avoir préparé une certaine quantité de ces cristaux, je n'ai pas tardé à reconnaître leur identité avec le tréhalose, sucre que M. Berthelot ([1]) a retiré du *trehala*, manne comestible de l'Orient. En effet, cette matière, fortement sucrée, pas ou difficilement fermentescible au contact de la levûre de bière, ne réduit pas directement la liqueur de Fehling; elle la réduit, au contraire, après une ébullition prolongée avec l'acide sulfurique, fond dans un tube au voisinage de 100 degrés sans présenter un point de fusion nettement déterminé et ne passe à l'état liquide quand elle est placée dans une capsule large qu'à une température plus élevée. Son pouvoir rotatoire est plus considérable que celui de tous les autres sucres.

Cette identité a, du reste, pu être vérifiée par la comparaison avec le tréhalose du *trehala*. M. F. Würtz, que je suis heureux de remercier ici, a eu l'obligeance de faire venir d'Orient, à mon intention, cette manne, introuvable dans les collections de Paris et qu'il est difficile de se procurer, même dans les pays d'où elle est originaire.

Une troisième espèce de sucre existe dans certains champignons; il est fermentescible et réduit la liqueur cupropotassique. Il n'a cependant pas été possible de l'isoler; là où il se rencontrait il était constamment accompagné de tréhalose et de mannite, qui n'ont pas permis de l'obtenir à l'état de pureté.

Pour rechercher quel sucre contient le champignon à examiner, on en prend quelques grammes qu'on découpe en tranches minces et qu'on fait sécher. Après dessiccation, on traite dans un ballon par de l'alcool à 90° bouillant.

La dissolution alcoolique est évaporée et le résidu repris

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 272.

par quelques centimètres cubes d'eau qui séparent une matière grasse jaune. On filtre sur du papier préalablement mouillé, et l'on reçoit le liquide dans un verre de montre. On soumet à une évaporation lente. S'il y a de la mannite, même en très-petite quantité, le verre de montre se recouvre d'une belle cristallisation radiée qu'un œil exercé ne peut manquer de reconnaître comme caractéristique de la mannite. S'il y a du tréhalose, il se forme un sirop qui, au bout de quelques heures, ou seulement de quelques jours, dépose des octaèdres rectangulaires qui atteignent souvent un volume relativement considérable. Dans la plupart des cas il y a en même temps de la mannite et du tréhalose ; on voit alors les deux sortes de cristaux se former, mais moins nettement que si chacun de ces deux sucres était seul. Si cependant il y a un doute sur la présence du tréhalose, l'observation au saccharimètre dévoilera facilement ce corps, dont le pouvoir rotatoire est plus élevé que celui de tous les autres sucres.

La liqueur de Fehling dénotera la présence du sucre réducteur.

La mannite peut s'extraire en quantité considérable des nombreuses espèces qui la contiennent. Il suffit d'évaporer le jus des champignons pour obtenir une masse cristalline qui, soumise à l'expression, redissoute en présence du noir animal, fournit par une seconde cristallisation de la mannite presque pure. Si cette substance avait une application industrielle, c'est certainement des champignons qu'il y aurait le plus d'avantages à l'extraire.

Pour préparer le tréhalose, il faut choisir les espèces qui ne contiennent que ce sucre, l'extraction étant très-difficile en présence de la mannite. On exprime le jus, on le précipite par le sous-acétate de plomb, on enlève l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré et l'on évapore en sirop clair. Le tréhalose cristallise dès les premiers jours. Ces cristaux sont lavés à l'alcool froid et dissous dans l'alcool

à 90 degrés bouillant, qui les dépose par refroidissement. Des cristallisations répétées dans l'alcool fournissent du tréhalose pur.

Je me suis aussi servi d'une autre méthode pour préparer ce sucre ; elle donne également de bons résultats. On traite les champignons, desséchés et pulvérisés, par de l'alcool bouillant ; la liqueur alcoolique étant évaporée, on reprend le résidu par de l'eau chaude qui fournit des cristaux dont une ou deux cristallisations dans l'alcool achèvent la purification.

Parmi les espèces les plus communes dont on peut facilement extraire le tréhalose je citerai les suivantes : *Agaricus Eringii, sulfureus, muscarius, columbetta*, *Lactarius viridis,* etc.

Le tréhalose se trouve quelquefois en quantité notable; de 120 grammes d'*Agaricus Eringii* sec j'ai pu retirer 10 grammes de ce sucre cristallisé.

Les espèces qui suivent contiennent aussi du tréhalose ; mais la présence simultanée de la mannite en rend l'extraction difficile : *Agaricus fusipes, lateritius, cæsareus, Lycoperdon pusillum,* etc.

Les espèces qui contiennent ces deux sucres réunis sont les plus nombreuses.

Il arrive quelquefois que les individus jeunes de certaines espèces ne contiennent que du tréhalose, tandis que les individus plus avancés en âge contiennent aussi de la mannite. L'*Agaricus sulfureus* est dans ce cas, qui, du reste, ne s'est rencontré que rarement ; on n'a jamais trouvé d'espèces chez lesquelles l'inverse ait pu être observé, c'est-à-dire qui, contenant dans leur jeunesse de la mannite seulement, ont acquis du tréhalose en avançant en âge.

Parmi les champignons qui ne contiennent jamais que de la mannite, je citerai : *Agaricus cornucopia, maculatus, Cantharellus cibarius, Agaricus scyphoïdes, albus, campestris,* etc.

Enfin le sucre réducteur qui se joint quelquefois aux deux autres espèces est surtout abondant dans le *Boletus extensus*.

Après avoir examiné les champignons supérieurs, j'ai cru intéressant de soumettre au même genre de recherches les espèces inférieures, qui jouent le rôle de ferments et de moisissures.

De la levûre de bière, à un certain degré de pureté, a été épuisée par l'eau ou par l'alcool bouillants ; on a séparé une grande quantité de matière par le sous-acétate de plomb ; l'excès de plomb a été enlevé par l'hydrogène sulfuré. La liqueur évaporée donnait un magma cristallin très-complexe dont on a en vain cherché à extraire de la mannite ou du tréhalose. Par l'emploi du polarimètre on n'a pas non plus pu constater la présence de ce dernier sucre ; les liqueurs obtenues déviaient toujours à gauche, mais d'une manière peu intense. Du magma cristallin j'ai pu extraire de la tyrosine et la caractériser. M. Schützenberger [1] a décrit les produits que fournit la levûre ; je ne les ai pas étudiés ; je n'en fais mention que pour faire voir que, s'il existait des matières sucrées dans la levure, la grande quantité et la diversité des autres substances solubles pouvaient en avoir masqué la présence ou empêché la séparation.

Le *Mycoderma aceti* a donné des résultats également incertains. La question de savoir si ces deux espèces contiennent dans leur organisme les matières sucrées caractéristiques des champignons n'est donc pas résolue.

Le *Penicillium glaucum* a été cultivé sur diverses solutions, placées dans de très-grandes cuvettes de photographie ; il se formait, au bout de quelques jours, un mycé-

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVIII, p. 493.

lium épais, nageant à la surface du liquide, et qui ne tardait pas à fructifier. Quand on jugeait que la végétation était assez avancée, on faisait écouler le liquide et on le remplaçait 2 ou 3 fois par de l'eau pure, sans immerger le champignon. De cette façon le liquide primitif qui le baignait était enlevé. On desséchait, on réduisait en poudre et l'on traitait par l'alcool bouillant; la liqueur alcoolique était évaporée à sec et le résidu repris par l'eau qui séparait une matière résineuse; par l'évaporation de l'eau on obtenait toujours des cristaux de mannite, faciles à reconnaître par leur point de fusion situé vers 165 degrés et par les caractères de cristallisation dans l'alcool.

On a employé, pour y semer le *Penicillium*, de l'empois d'amidon, des dissolutions de sucre interverti, d'acide tartrique, de gélatine, auxquelles on avait ajouté des matières minérales en employant le mélange indiqué par M. Raulin. On s'est aussi servi de liquides naturels, tels que jus de pomme, de groseilles, etc., dont la plus grande partie du sucre avait été préalablement détruite par la fermentation alcoolique. Dans toutes ces expériences, le *Penicillium* renfermait de la mannite. La matière obtenue ne déviant pas la lumière polarisée, on en conclut qu'elle ne renferme pas de tréhalose.

La production de mannite aux dépens des éléments de l'acide tartrique mérite d'attirer l'attention. En effet, la constitution de ces deux corps est très-différente; la molécule d'acide tartrique est plus simple et contient une quantité moindre d'équivalents de carbone; c'est donc une véritable synthèse qu'accomplit le *Penicillium*, accessoirement à sa fonction principale, qui est une combustion complète, inverse de la fonction synthétique, plus spécialement propre aux végétaux à chlorophylle.

Le *Mucor mucedo* a pu être cultivé, à l'état de pureté, sur du crottin de cheval et surtout sur différentes graines en train de germer. Il a été long et pénible d'en recueillir

des quantités assez notables pour en faire l'analyse. Des graines de colza, mises à germer sur du gravier dans de grandes cuvettes de photographie, et maintenues dans un milieu très-humide, ont été le terrain le plus favorable à la culture du *Mucor*.

Une épaisse végétation de ce champignon recouvrait les graines dont la vie était arrêtée. On a remarqué qu'il présentait, comme les plantes vertes, le phénomène de l'héliotropisme positif, c'est-à-dire qu'il se dirigeait constamment du côté de la lumière. De temps en temps on l'enlevait avec une pince ; il se développait de nouveau rapidement en portant des fructifications. On a pu de cette manière recueillir plusieurs grammes de ce champignon à l'état sec. On l'a traité par l'alcool bouillant et l'on a obtenu un sirop qui a déposé des cristaux de tréhalose. Ces cristaux étaient parfaitement reconnaissables ; aucun doute ne pouvait exister sur leur nature ; ils avaient la même forme et le même aspect que le tréhalose extrait des champignons qui ne contiennent que ce sucre. La petite quantité de ces cristaux n'a pas permis d'en prendre exactement le pouvoir rotatoire ; mais on a pu constater qu'ils déviaient fortement le plan de la lumière polarisée, comme le fait le tréhalose. Toutes les réactions concordaient avec celles de ce sucre. On peut donc regarder comme hors de doute sa présence dans le *Mucor mucedo*. Deux autres cultures, faites, l'une sur le crottin de cheval et l'autre sur des haricots, ont donné le même résultat. On n'a jamais obtenu de mannite. Sous le point de vue de la présence des matières sucrées dans leur organisme, les moisissures rentrent donc dans le cas des champignons supérieurs.

Les *Myxomycètes* sont des êtres singuliers dont les affinités sont loin d'être nettement déterminées. En effet, certains auteurs, et parmi les plus autorisés, comme M. du Barry, en font une classe à part, intermédiaire entre les animaux et les végétaux ; d'autres naturalistes les placent,

quoique avec hésitation, parmi les champignons. Il n'était pas sans intérêt de rechercher quel sucre contiennent ces organismes.

L'*Æthalium septicum,* vulgairement appelé *fleur de tan,* est le plus connu parmi eux ; il forme, à la surface de la tannée humide, des plaques épaisses, d'un jaune vif, constituées par un protoplasma nu et offrant ainsi le curieux exemple d'un être sans cellule ni tissu. Au bout de quelques jours cette masse se transforme en une poudre brune, formée par des spores analogues à ceux des champignons. Braconnot [1] a fait l'analyse immédiate de l'*Æthalium ;* il y a trouvé plus de 20 pour 100 de sels calcaires, une matière adipeuse jaune, etc.; il n'y signale pas de matière sucrée. En le traitant par l'alcool bouillant, j'ai obtenu une abondante cristallisation de tréhalose.

La présence du tréhalose dans les *Myxomycètes* les rapproche des champignons, s'il est permis d'émettre l'opinion que l'analyse immédiate peut être quelquefois utilement consultée là où les caractères anatomiques sont insuffisants pour déterminer la place que doit occuper un être dans la classification naturelle.

Deuxième Partie.

IDENTITÉ DU TRÉHALOSE ET DU MYCOSE.

M. Mitscherlich [2] a retiré d'un champignon, l'Ergot du seigle, une matière sucrée qu'il a nommée *mycose* et que M. Ludwig a trouvée ultérieurement dans le *Funcus Sambuci.* C'est évidemment la même substance que celle que j'ai obtenue et à laquelle il eût peut-être été rationnel de conserver le nom de *mycose* qui rappelle son origine.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 1re série, t. LXXX, p. 283.

(2) *Monatsbericht der Akademie der Wissenschaften zu Berlin,* 2 novembre 1857.

M. Berthelot [1] avait déjà remarqué une grande analogie, sinon une identité complète, entre le tréhalose qu'il avait retiré du *trehala* et le mycose de M. Mitscherlich. La différence principale consistait en la valeur des pouvoirs rotatoires, M. Mitscherlich ayant trouvé pour le pouvoir rotatoire de son sucre cristallisé + 173 et M. Berthelot pour le sien + 199. Le sucre de M. Mitscherlich est fermentescible, celui de M. Berthelot ne l'est pas. Enfin, le mycose paraîtrait se déshydrater plus difficilement que le tréhalose du *trehala*.

Ayant eu ces deux sucres à ma disposition, j'ai pu comparer leurs propriétés et constater leur identité complète.

Les sucres sur lesquels j'opérais étaient purifiés par plusieurs cristallisations dans l'alcool; ils offraient tous les caractères de la pureté; ils ne contenaient pas des quantités appréciables de matières minérales. Les dessiccations ont été faites en maintenant pendant trois heures le sucre pulvérisé à une température de 110 degrés. Pour la détermination des pouvoirs rotatoires, je me suis servi du polarimètre à pénombre; les valeurs obtenues sont donc rapportées au rayon jaune.

I. $1^{gr},5$ de tréhalose cristallisé, venant des champignons, cristallisé dans l'eau et en retenant 8,3 pour 100, ont été dissous dans l'eau; le volume a été amené à 25 centimètres cubes; la température était de 15 degrés; la longueur de la colonne liquide de 200 millimètres. On a eu pour déviation du rayon jaune $+ 21°,85$.

Le tréhalose réel employé était de

$$1^{gr},5 - 0,1245 = 1^{gr},3755.$$

D'après la formule employée par M. Berthelot on aura,

---

(1) Mémoire cité.

d'après ces résultats,

$$[a]j = 21°,85 \times \frac{25}{2 \times 1,3755} = +198,6.$$

II. $1^{gr},5$ de tréhalose séché à 110 degrés, ne contenant plus d'eau et venant également des champignons, ont été dissous dans l'eau; le volume a été amené à 25 centimètres cubes; la température était de 15 degrés; la longueur de la colonne liquide de 200 millimètres.

La déviation du rayon jaune a été de $+23°,90$; d'où

$$[a]j = 23,90 \times \frac{25}{2 \times 1,5} = +199,5.$$

III. $1^{gr},3$ de tréhalose cristallisé dans l'eau, en retenant 6,4 pour 100 et préparé avec le *tréhala*, ont été dissous dans l'eau et le volume amené à 22 centimètres cubes; la température était de 16 degrés; la longueur de la colonne liquide de 200 millimètres.

La déviation du rayon jaune a été de $22°,30$.

Le tréhalose réel employé était de

$$1^{gr},300 - 0,083 = 1^{gr},217;$$

d'où

$$[a]j = 22,30 \times \frac{22}{2 \times 1,217} = +201,5.$$

IV. $1^{gr},65$ de tréhalose du *trehala*, séché à 110 degrés, ne contenant plus d'eau, ont été dissous, et le volume amené à $21^{cc},5$; la température était de 14 degrés; la longueur de la colonne liquide de 200 millimètres.

La déviation du rayon jaune a été de $30°,75$, d'où

$$[a]j = 30,75 \times \frac{21,5}{2 \times 1,65} = +200,3.$$

Les pouvoirs rotatoires du mycose et du tréhalose sont donc identiques et sensiblement égaux à $+200$ pour le sucre déshydraté.

Les deux sucres ont opposé des résistances égales à la fermentation; au bout de plusieurs jours de contact avec de la levûre de bière, aucun des deux n'avait dégagé de l'acide carbonique en quantité notable.

Enfin la déshydratation des deux sucres pulvérisés et maintenus à 110 degrés pendant quatre heures a été complète. D'après M. Berthelot, tous les autres caractères sont les mêmes. On peut donc considérer le mycose et le tréhalose comme formant une seule et même espèce de sucre, comme M. Berthelot l'avait déjà soupçonné.

Troisième Partie.

FONCTIONS RESPIRATOIRES DES CHAMPIGNONS.

J'ai été amené à étudier la respiration des champignons en cherchant à m'expliquer pourquoi les uns contenaient des sucres ayant la constitution des hydrates de carbone, et les autres du sucre avec excès d'hydrogène. La production de ce dernier faisait supposer qu'il existait, dans certaines espèces, une faculté hydrogénante qui manquait dans d'autres. Les expériences faites dans cette direction n'ont pas abouti à un résultat positif. On est, au contraire, arrivé à cette conclusion que, s'il existait des différences de fonctionnement entre des espèces de champignons souvent très-voisines, cela tenait à la présence de telle ou telle matière sucrée; c'est-à-dire que la diversité de ces sucres dans les espèces était la cause et non pas l'effet des différences observées dans le mode de respiration.

Une autre cause qui m'a engagé à entreprendre ce travail a été l'incertitude où l'on se trouve encore relativement à la nature des gaz qui sont les produits de la respiration des champignons.

De Humboldt (1) a, le premier, annoncé que des *Agarics*,

(1) *Flora fribergensis*, 1793.

placés au soleil ou à l'obscurité, produisaient de l'hydrogène.

Plus tard, de Candolle ([1]) dit avoir constaté que le *Sphæria digitata* et le *Peziza nigra,* exposés sous l'eau au soleil, ont exhalé de l'hydrogène.

Marcet ([2]) a placé différents *Agarics* sous des cloches contenant de l'air; au bout de trois jours, il s'était dégagé une très-petite quantité d'acide carbonique, mais pas d'hydrogène.

Dans d'autres expériences semblables, Marcet trouve que les champignons n'ont pas modifié sensiblement la composition de l'air, ni surtout exhalé de l'hydrogène. Ces mêmes champignons, placés sous l'eau, dégageaient rapidement de l'azote et de l'hydrogène; exposés au soleil, ils produisent ce gaz avec plus d'intensité qu'à l'obscurité. Marcet insiste sur le fait que, dans ces expériences, il est impossible d'attribuer la formation de ces gaz à un commencement de décomposition.

Dans des expériences ultérieures ([3]), le même savant étudie la respiration des champignons placés dans l'air, l'oxygène et l'azote. Il obtient, dans tous les cas, une certaine quantité d'acide carbonique, abondante quand l'atmosphère primitive contenait de l'oxygène, peu abondante dans l'azote. Dans ces expériences il n'obtient pas généralement d'hydrogène et, contrairement à une opinion formulée dans son précédent travail, il admet que l'hydrogène n'est qu'un produit accidentel dû à un commencement de décomposition.

Ses expériences montrent que les champignons absorbent l'oxygène et dégagent à la place de l'acide carbonique et que, si l'oxygène fait défaut, ils produisent de l'acide carbonique aux dépens de leur propre substance.

([1]) *Flore française*, t. II.
([2]) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XL, p. 318.
([3]) *Bibliothèque universelle de Genève*, t. LVII, p. 393; 1834.

Grischow ([1]) a observé une trace d'hydrogène en plaçant différents champignons dans de l'air.

Les conditions dans lesquelles se produit l'hydrogène sont donc loin d'être nettement déterminées, puisque certains observateurs en trouvent là où d'autres n'en trouvent pas. L'exhalation de ce gaz ne paraît même pas absolument démontrée, puisque, dans son *Traité de Physiologie végétale* ([2]), M. Sachs dit que cette exhalation d'hydrogène, déjà signalée par Humboldt, est fort douteuse. Il était donc nécessaire de reprendre ce sujet pour faire cesser la confusion qui règne sur cette question.

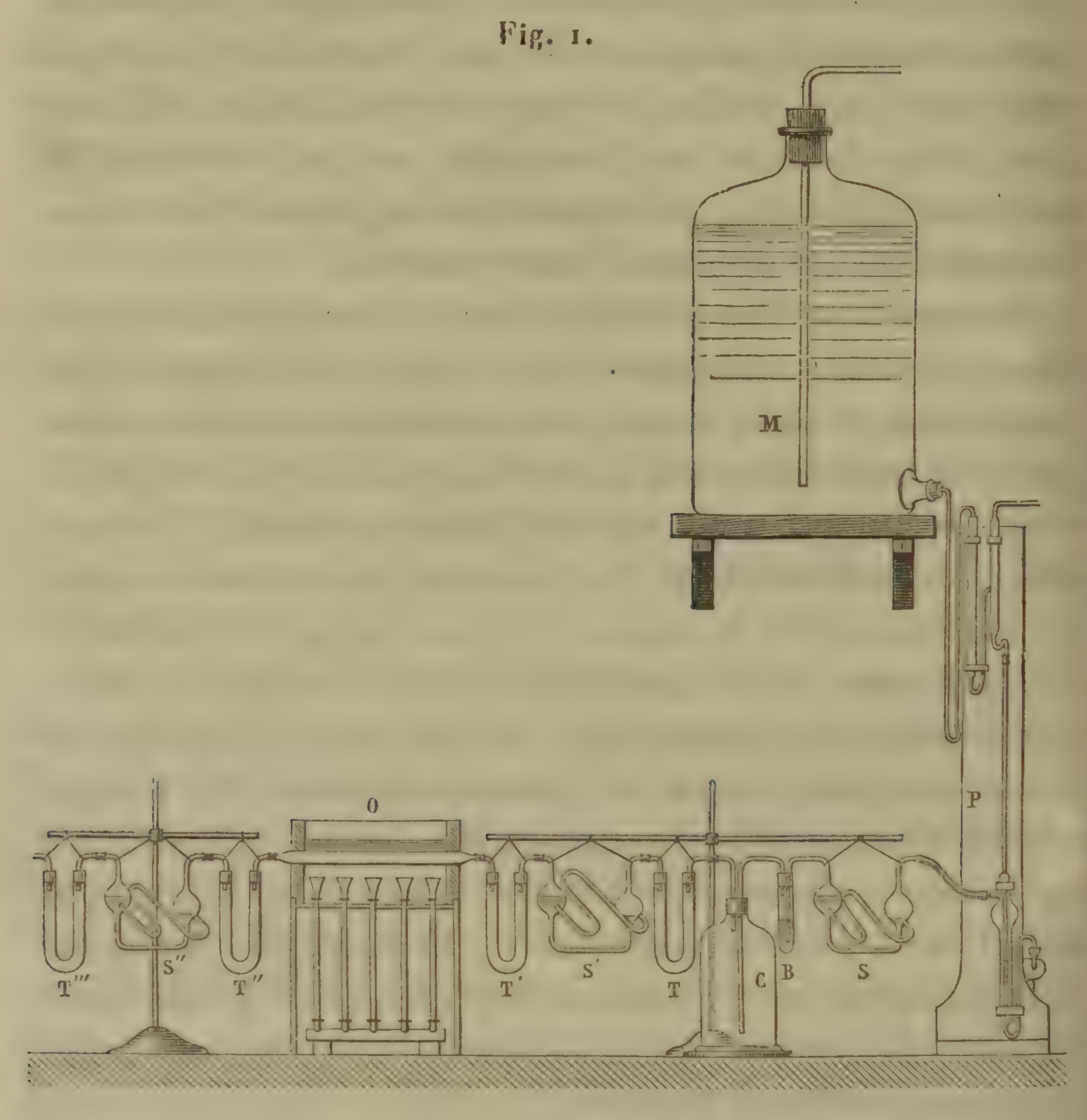
Mes essais ont porté d'abord sur le champignon des couches, *Agaricus campestris,* qui remplit, en raison de sa consistance de chair ferme, des conditions de conservation qu'on ne trouve pas dans toutes les espèces et qu'il est facile de se procurer dans un état de fraîcheur parfait. Ces qualités, jointes à ce fait qu'il ne contient qu'une seule espèce de matière sucrée, la mannite, m'ont engagé à l'employer de préférence dans mes expériences. D'autres espèces, le *Cantharellus cibarius,* etc., ne contenant aussi que de la mannite, ont donné les mêmes résultats. J'ai ensuite répété la même série d'essais sur des espèces ne contenant également qu'une seule matière sucrée, le tréhalose; j'ai choisi les *Agaricus sulfureus* et *Eringii,* très-communs dans les forêts, où ils poussent de préférence, le premier sur l'humus des troncs d'arbre, le second sur des racines qui sont presque à fleur de terre.

Dans la première série d'expériences les champignons, venant d'être cueillis, étaient placés sous une cloche mastiquée sur un disque de verre dépoli; l'air ou l'azote étaient amenés par une petite trompe P (*fig.* 1), d'une disposition particulière, dite *trompe à perles* et due à

([1]) Cité par Sachs, *Physiologie végétale.*
([2]) Traduction française, p. 297.

M. Schlœsing. Les gaz traversaient d'abord un tube à serpentin S (1) contenant de la potasse, un barboteur B renfermant de l'acide sulfurique et se rendaient dans la cloche C contenant les champignons. Les gaz sortant de la cloche traversaient un tube à ponce sulfurique T, un second

Fig. 1.



tube à serpentin S′, un autre tube à ponce sulfurique, un tube O contenant de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge sur une grille à gaz et finalement les tubes T″, S″, T‴ destinés à retenir l'eau et l'acide carbonique provenant des gaz combustibles. Pour faire passer de l'azote, on interpo-

(1) Ces tubes, employés par M. Schlœsing, opèrent un lavage parfait des gaz.

sait, entre la trompe P et le tube S, un tube en verre de Bohême semblable à O, mais contenant du cuivre réduit qui retenait l'oxygène de l'air et fournissait de l'azote pur.

29 *décembre* 1873. — 250 grammes d'*Agaricus campestris* ont été placés sous la cloche mastiquée, mise en communication avec les appareils à absorption. On faisait passer un courant constant d'air dans la cloche à raison de 1 litre environ par heure. La température s'est maintenue voisine de 16 degrés pendant la durée de l'expérience, qui a été arrêtée au bout de quarante-huit heures. On n'a pas dosé l'acide carbonique exhalé par les champignons.

On a obtenu :

	gr
Eau dosant l'hydrogène....................	0,0030
Acide carbonique dosant les principes carbonés.	0,0002

La même expérience a été faite à blanc, c'est-à-dire en supprimant les champignons, avec les mêmes appareils et pendant le même temps. On a obtenu :

	gr
Eau............................	0,0035
Acide carbonique.................	0,0010

4 *janvier* 1874. — 300 grammes d'*Agaricus campestris* ont été placés sous la cloche mastiquée ; l'expérience a été conduite comme la précédente ; elle a duré cinquante heures ; la température s'est maintenue voisine de 15 degrés. On a obtenu :

	gr
Eau dosant l'hydrogène....................	0,0022
Acide carbonique dosant les principes carbonés.	0,0007

L'expérience à blanc, qui a duré quarante-six heures, a donné :

	gr
Eau............................	0,0020
Acide carbonique.................	0,0005

Ces deux expériences et d'autres semblables montrent

que dans l'air atmosphérique constamment renouvelé l'*Agaricus campestris* n'a pas dégagé d'hydrogène ni de gaz carboné combustible et que la petite augmentation de poids des tubes absorbants est due à une imperfection des appareils, imperfection dont l'effet a été augmenté par la durée des expériences.

Considérant donc ce résultat comme acquis, on a établi des essais semblables en supprimant l'oxygène et en plaçant ainsi les champignons dans des conditions anormales.

9 *janvier* 1874. — 150 grammes d'*Agaricus campestris* ont été placés sous la cloche mastiquée; on a fait passer un courant d'azote. La température s'est maintenue aux environs de 16 degrés pendant l'expérience qui a duré quarante-huit heures. Le gaz passait à raison d'un demi-litre par heure. A la fin de l'expérience les champignons n'étaient pas altérés. On n'a pas dosé l'acide carbonique exhalé. Les appareils placés à la suite du tube à oxyde de cuivre ont retenu :

	gr
Eau dosant l'hydrogène....................	0,0090
Acide carbonique dosant les principes carbonés.	0,0002

11 *janvier* 1874. — 450 grammes d'*Agaricus campestris* ont été placés sous la cloche mastiquée. On n'a pas fait passer de gaz; les gaz produits par les champignons traversaient la série d'appareils à absorption. Après vingt-quatre heures un courant d'azote a déplacé l'atmosphère de la cloche. On a obtenu :

	gr
Acide carbonique exhalé par les champignons.	0,0344
Eau dosant l'hydrogène....................	0,0080
Acide carbonique dosant les principes carbonés.	0,0005

Immédiatement après, la même expérience a été faite à blanc. On a obtenu :

	gr
Eau........................	0,0020
Acide carbonique..............	0,0005

La cloche contenant les champignons, séjournant depuis quarante-six heures dans l'azote, a été remise en communication avec les appareils à absorption ; l'atmosphère de la cloche a été déplacée par de l'azote.

On a obtenu :

	gr
Acide carbonique dégagé par les champignons.	0,7230
Eau dosant l'hydrogène....................	0,0065
Acide carbonique dosant les principes carbonés.	0,0005

Une seconde fois on a fait marcher à blanc ; on a obtenu :

	gr
Eau...........................	0,0025
Acide carbonique...............	0,0010

Ces expériences et d'autres semblables, que je ne reproduirai pas ici, montrent :

1° Qu'il n'y a pas, du moins en quantité appréciable, de principes carbonés combustibles dégagés pendant la respiration des champignons à l'abri de l'oxygène.

2° Elles semblent indiquer que dans ces conditions il se produit une petite quantité d'hydrogène.

3° Elles montrent qu'en l'absence de l'oxygène les champignons dégagent des quantités notables d'acide carbonique.

Les quelques milligrammes d'eau recueillie, attribuable à l'hydrogène dégagé par les champignons lorsqu'ils sont privés de l'action de l'oxygène, me paraissant insuffisants pour établir définitivement la production de ce gaz, j'ai eu recours à l'analyse eudiométrique, en employant les procédés de M. Bunsen, tels qu'ils sont pratiqués dans le laboratoire de M. Boussingault.

26 *janvier* 1874. — 330 grammes d'*Agaricus campestris* ont été placés dans un ballon qu'on a rempli d'acide carbonique. Après deux jours, les gaz contenus dans le ballon ont été extraits par la pompe de Sprengel et recueillis sur

le mercure, dans une cloche contenant une dissolution de potasse. On a obtenu : gaz non absorbable par la potasse $43^{cc},4$ à zéro et 760 millimètres de pression.

Tous les volumes de gaz sont ramenés à zéro et 760 millimètres de pression. Une partie de ce gaz a été introduite dans l'eudiomètre; on a ajouté de l'oxygène :

Volume du gaz dans l'eudiomètre.	$12^{cc},3$
Après introduction d'oxygène....	19,1
Après passage de l'étincelle.......	7,8
Gaz brûlé.....................	11,3 = H $7^{cc},5$.

Après l'introduction d'une balle de potasse le volume n'a pas varié.

Le résidu était formé par de l'oxygène mis en excès et de l'azote. Le gaz introduit dans l'eudiomètre contenait $7^{cc},5$ d'hydrogène et pas de gaz carboné. Les $43^{cc},4$ de gaz non absorbable par la potasse contenaient donc $26^{cc},4$ d'hydrogène. Les champignons ne présentaient pas de signes d'altération; leurs tissus, examinés au microscope, ne renfermaient pas les vibrions qui se produisent dès qu'il y a passage à la putréfaction.

11 *juillet* 1874. — 200 grammes d'*Agaricus campestris* ont été placés dans un ballon muni d'un bouchon de caoutchouc portant deux tubes dont l'un était en communication avec un générateur d'acide carbonique, et dont l'autre conduisait les gaz sous une cloche placée sur le mercure et contenant une dissolution concentrée de potasse. Le ballon a été rempli d'acide carbonique et le tube abducteur placé sous la cloche. Un courant très-lent et continu d'acide carbonique passait dans le ballon et empêchait, en maintenant la pression intérieure, l'introduction accidentelle de gaz atmosphérique. Au bout de trente-six heures on a chassé sous la cloche, au moyen d'un courant soutenu d'acide carbonique, le gaz contenu dans le ballon.

On a obtenu :

	cc
Gaz non absorbable....................	120,00
On a introduit dans l'eudiomètre, gaz... .	18,70
Après addition d'oxygène.............	26,43
Après passage de l'étincelle.............	19,41
Après introduction d'une balle de potasse..	19,41
Gaz brûlé.........................	7,02 = H 4^{cc},68

soit, pour les 120 centimètres cubes de gaz recueilli :

$$H = 30^{cc},03.$$

Le gaz résidu était formé par de l'oxygène introduit en excès et de l'azote.

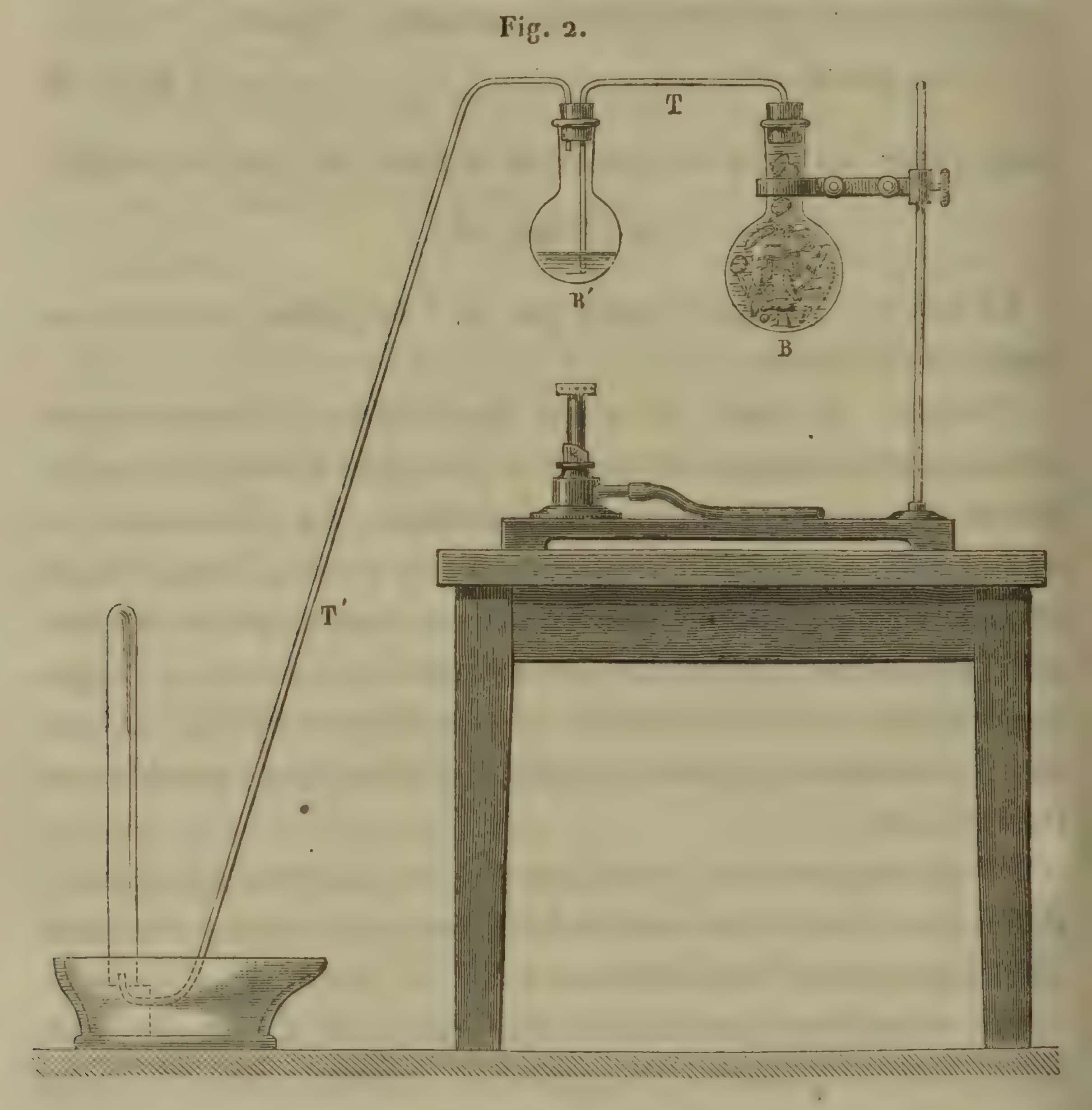
Pendant la durée de cette expérience la température s'est maintenue entre 20 et 25 degrés. Les champignons ne présentaient pas d'indices d'altération ; les vibrions n'avaient pas encore fait leur apparition ; mais, l'expérience étant terminée, on a abandonné ces champignons à eux-mêmes pendant quarante-huit heures ; au bout de ce temps leurs tissus se sont ramollis en quelques endroits et ont montré dans les parties altérées une abondante population de vibrions.

Je ne rapporterai pas d'autres expériences qui, faites dans des conditions semblables, ont donné des résultats identiques avec les précédents.

On remarque que dans le gaz recueilli il y a toujours une grande quantité d'azote. On a pensé que cet azote était confiné dans les cellules du végétal, et pour éclaircir cette question on a analysé l'atmosphère contenue dans les champignons. A cet effet, on les a soumis à l'ébullition dans de l'eau, privée préalablement des gaz dissous, et l'on a recueilli sur le mercure les gaz qui se dégageaient. L'appareil dont je me suis servi est le suivant ; son emploi met à l'abri des inconvénients que cause la mousse qui se produit abondamment. Le ballon B (*fig.* 2) contient les

champignons ; il est complétement rempli d'eau préalablement bouillie et refroidie à l'abri du contact de l'air; il est fermé par un bouchon de caoutchouc portant le tube T deux fois recourbé et entièrement rempli d'eau. Ce tube plonge au fond d'un ballon B′ également fermé

Fig. 2.



par un bouchon de caoutchouc et contenant un peu d'eau; le tube T′ amène les gaz sous la cloche. On commence par faire bouillir l'eau en B′; quand le vide est produit, on chauffe B. La mousse qui passe par le tube T reste dans le ballon B′. Quand tout le gaz s'est dégagé du ballon B, on détermine de nouveau l'ébullition en B′; le gaz se trouve ainsi chassé sous la cloche, en même temps qu'une très-petite quantité d'eau.

Cette atmosphère, contenue dans les champignons, était toujours formée uniquement par de l'acide carbonique et de l'azote; on n'a pu y trouver ni oxygène, ni gaz combustible.

Exemple : 105^{gr},5 d'*agaricus campestris,* ayant une densité de 0,71 et occupant un volume de 148^{cc},6, ont donné : gaz, 62^{cc},0. Le tissu du champignon occupait donc un volume de :

$$148^{cc},6 - 62^{cc},0 = 84^{cc},6$$

et avait par conséquent une densité de 1,247.

Le gaz recueilli était................	62^{cc},0
Après absorption par la potasse.......	48,4
Après l'action d'un bâton de phosphore.	48,4

On a fait passer une partie de ce gaz dans l'eudiomètre.

Volume du gaz dans l'eudiomètre....	24^{cc},7
Après addition d'oxygène...........	35^{cc},4

Après le passage de l'étincelle, pas de changement de volume.

Après introduction d'une balle de potasse, pas de changement de volume.

On introduit un bâton de phosphore pour enlever l'oxygène introduit; après l'absorption on obtient :

Volume de l'azote................. 24^{cc},9.

Il n'y avait donc, dans le gaz confiné dans le champignon, ni oxygène ni gaz combustible; il se composait uniquement d'un mélange d'acide carbonique et d'azote, formé dans les proportions de :

Acide carbonique.................	21^{cc},93
Azote...........................	78,07
	100,00

Cette composition est voisine de celle de l'air atmosphé-

rique dont l'oxygène aurait été remplacé par de l'acide carbonique. M. Boussingault m'a communiqué qu'il avait trouvé des résultats semblables dans des expériences inédites, déjà anciennes.

Après avoir démontré par ces expériences que l'*Agaricus campestris,* soustrait à l'action de l'oxygène, exhalait de l'hydrogène, on a voulu voir si ce gaz se produisait avec tous les champignons et l'on a soumis différentes espèces à la même épreuve. Presque toutes, placées dans les conditions indiquées, ont donné de l'hydrogène ; quelques-unes cependant n'en ont pas produit, même quand on prolongeait leur séjour dans l'acide carbonique. On a remarqué que ces espèces étaient celles dans lesquelles il n'existait pas d'autre matière sucrée que le tréhalose. Toutes les espèces, ne contenant aucune trace de mannite, ont donné le même résultat.

20 *octobre* 1874. — 225 grammes d'*Agaricus sulfureus,* recueilli dans la forêt de Liebfrauenberg, sur des troncs d'arbre à moitié enfouis dans le sol, ont été placés dans le ballon avec de l'acide carbonique. Après trois jours les gaz ont été recueillis ; l'acide carbonique étant absorbé par la potasse, il est resté 65 centimètres cubes de gaz. Introduit dans un eudiomètre avec de l'oxygène, ce gaz n'a pas détoné. Après l'avoir additionné de gaz de la pile et fait passer l'étincelle, on n'a pas non plus obtenu de diminution du mélange primitif. Une balle de potasse n'a pas fait changer le volume. Ce gaz était donc uniquement formé par de l'azote qui peut être attribué à l'atmosphère confinée dans le champignon.

Les mêmes champignons ont encore été placés dans l'acide carbonique pendant douze jours. Tous les deux jours on recueillait le gaz qui les baignait et on le remplaçait par de l'acide carbonique pur. Tous les produits gazeux ont été recueillis dans une même cloche contenant de la potasse. On a obtenu 47 centimètres cubes de gaz non absor-

bable qui, traité par les procédés ordinaires de l'eudiométrie, s'est trouvé composé d'azote à peu près pur. Au bout de ces douze jours les champignons étaient profondément altérés. Ces expériences montrent que l'exhalation d'hydrogène bien nettement constatée pour certains champignons tient à la présence de la mannite dans leurs tissus, puisque des espèces très-voisines, qui n'en diffèrent que par la substitution du tréhalose à la mannite, n'ont pas donné de l'hydrogène quand on les a placés dans les mêmes conditions.

M. Berthelot a constaté (1) que la mannite, au contact de certaines matières albuminoïdes, dégageait de l'hydrogène et de l'acide carbonique et produisait de l'alcool. On a cru devoir rechercher l'alcool dans les champignons placés soit dans les conditions normales, en présence de l'air atmosphérique, soit à l'abri de l'oxygène.

Pour rechercher l'alcool, on introduisait les champignons dans un grand ballon avec de l'eau ; on distillait en recueillant le premier quart du liquide qui passait et on le soumettait à une rectification dans un appareil à boules (2). L'alcool étant ainsi concentré dans une petite quantité d'eau, on mettait le liquide obtenu avec un excès de carbonate de potasse pur et cristallisé ; l'alcool surnageait et pouvait être recueilli. On a constaté ses caractères essentiels (transformation en iodoforme, etc.)

150 grammes d'*Agaricus campestris* ayant vécu à l'air ont donné une trace douteuse d'alcool.

200 grammes des mêmes Agarics placés pendant quarante-huit heures dans l'acide carbonique ont donné environ $3^{cc},5$ d'alcool (tel qu'il s'est séparé de la dissolution de carbonate de potasse). Un grand nombre d'expériences instituées de la même manière ont donné le même résultat.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. L, p. 322.
(2) Système de MM. Henninger et Le Bel.

C'est donc à une fermentation alcoolique de la mannite qu'on peut attribuer le dégagement d'hydrogène qui se produit dans les champignons placés à l'abri du contact de l'oxygène.

Les champignons ne contenant que du tréhalose ont donné également de l'alcool après leur séjour dans l'acide carbonique. Ce sucre subit donc, dans ces conditions, la fermentation alcoolique. Il est évident, d'après ces résultats, que l'acide carbonique produit par les champignons soustraits à l'influence de l'oxygène vient, du moins en partie, de cette transformation de la matière sucrée dans l'intérieur des cellules.

La mannite subit difficilement la fermentation alcoolique. M. Berthelot a cependant montré [1] qu'au contact de certaines matières albuminoïdes elle donnait de l'alcool, de l'acide carbonique et de l'hydrogène. M. Berthelot admet que cette transformation se produit sans l'intervention d'êtres organisés, par une action de contact, due à la présence de certaines matières albuminoïdes, c'est-à-dire qu'il rapproche cette action des fermentations chimiques, telles que celle que la diastase fait subir à l'amidon.

La levûre de bière peut également faire subir à la mannite une fermentation alcoolique qui, quoique infiniment plus lente que la fermentation des sucres proprement dits, est cependant fort appréciable.

19 *janvier* 1874. — 10 grammes de mannite dissoute dans 250 centimètres cubes d'eau ont été introduits dans un ballon avec 30 grammes de levûre fraîche, contenant : levûre sèche, $5^{gr},10$. La température était voisine de 25 degrés ; les gaz produits étaient recueillis sous une cloche contenant une dissolution de potasse. L'expérience

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 322.

a duré jusqu'au 29 janvier, c'est-à-dire dix jours. Au bout de ce temps on avait recueilli sous la cloche $94^{cc},5$ de gaz non absorbable qui contenaient : hydrogène, 86 centimètres cubes.

Le liquide contenu dans le ballon renfermait une quantité très-appréciable d'alcool ; la levûre paraissait bien portante.

Cette transformation de la mannite est-elle le résultat d'une fermentation normale ou bien est-elle produite par le contact de la matière albuminoïde de la levûre? C'est une question que des recherches que j'ai faites récemment sur ce sujet me permettent de résoudre aujourd'hui. J'ai en effet constaté (¹) que le chloroforme permettait d'établir une distinction entre les ferments chimiques et les ferments physiologiques. L'expérience de la fermentation de la mannite a été répétée en présence de chloroforme. On n'a obtenu ni dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène, ni production d'alcool. La fermentation alcoolique de la mannite, au contact de la levûre de bière, est donc due à un acte vital comme la fermentation alcoolique ordinaire.

Cette fermentation alcoolique de la mannite et du tréhalose, produite à l'intérieur des tissus des champignons et sans intervention d'un ferment spécial, peut se rapprocher de phénomènes analogues que MM. Lechartier et Bellamy (²) ont observés dans les fruits. Dans ces expériences, il y a également production d'alcool sans qu'on puisse observer la formation d'êtres organisés. Le rapprochement a d'autant plus de raison d'être que le champignon, tel qu'il a servi à mes recherches, constitue lui-même l'organe de la fructification.

(¹) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 17 mai 1875.

(²) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXV, p. 1203, et t. LXXIX, p. 106.

Ce phénomène n'est pas dû à une fonction normale, il constitue un état morbide produit sous l'influence de circonstances qui ne se rencontrent qu'exceptionnellement dans la nature. En effet, les végétaux sont à peu près toujours placés dans un milieu, aérien ou aqueux, où l'oxygène ne leur fait pas défaut. Cet état morbide est cependant fort distinct de l'état d'altération que caractérise la présence d'organismes étrangers.

Quand on prolonge les expériences, il est difficile d'éviter l'apparition des vibrions; mais l'expérience suivante montre que leur rôle est nul dans le phénomène dont je parle.

16 *juillet* 1874. — 450 grammes d'*Agaricus campestris* parfaitement sains ont été placés dans le ballon rempli d'acide carbonique. Après vingt-quatre heures le gaz a été balayé par un courant d'acide carbonique et recueilli sous une cloche contenant de la potasse. On a obtenu :

Gaz non absorbable............ $185^{cc},0$

qui ont donné par les procédés eudiométriques :

Hydrogène.................. $130^{cc},4$.

On a examiné au microscope les champignons qui paraissaient les moins bien portants; on n'a cependant pas pu observer une altération que la présence des vibrions aurait nettement indiquée.

Les mêmes champignons contenus dans le ballon ont été replacés dans les mêmes conditions. De temps en temps le gaz était recueilli et analysé, et les champignons soumis à l'examen microscopique. Voici le résumé de ces observations :

1re journée, 16 juillet, hydrogène dégagé....	$130^{cc},4$
Pas d'altération.	
4e journée, gaz produit les 17, 18, 19 juillet.	130,0
$23^{cc},6$ de ce gaz contenaient : hydrogène.....	16,6

d'où

Hydrogène contenu dans les 130^{cc},0........ 91,4.

Un petit nombre de champignons présentaient des parties dans lesquelles apparaissaient quelques vibrions.

Gaz de la 7e journée, 20, 21, 22 juillet.....	55^{cc},0
22^{cc},9 de ce gaz contenaient : hydrogène...	10,6

d'où

Hydrogène contenu dans les 55^{cc},0........ 25,4

L'altération des champignons est manifeste ; en beaucoup d'endroits ils sont ramollis et présentent des taches noirâtres. Des organismes animaux, parmi lesquels les vibrions dominent, peuplent les parties altérées.

Gaz de la 14e journée, 28, 29 juillet.......	45^{cc},5
26^{cc},4 de ce gaz contenaient : hydrogène...	0,3

d'où

Hydrogène contenu dans les 45^{cc},5........ 0,5

A ce moment la décomposition est très-avancée, tous les Agarics se foncent en couleur, deviennent mous, et quelques-uns laissent exsuder du liquide qui se rassemble au fond du ballon. La vie animale est très-active, aucune particule ne se montre exempte de monades, de vibrions.

Cette expérience fait voir que la production d'hydrogène atteint son plus haut degré avant l'apparition des organismes amenant l'altération ; qu'elle continue, mais en diminuant d'intensité, à mesure que ces organismes deviennent plus nombreux et que, lorsque l'altération complète, la pourriture s'établit, les gaz recueillis sont presque totalement exempts d'hydrogène. Ce n'est donc pas à l'existence d'organismes étrangers qu'il faut attribuer la production d'hydrogène, mais bien à une propriété spéciale

des tissus du champignon, qui se manifeste en l'absence de l'oxygène. Les expériences de Marcet et de de Candolle conduisent aussi à la conclusion que l'hydrogène n'est pas un produit d'altération.

Pour savoir si les champignons qui ont séjourné dans l'acide carbonique et qui y ont manifesté une fonction spéciale peuvent, étant replacés dans les conditions normales en présence de l'air atmosphérique, reprendre leur travail de combustion ordinaire, on a fait l'expérience suivante :

105 grammes d'*Agaricus campestris* ont été placés dans l'acide carbonique pendant trente-six heures ; au bout de ce temps, ils avaient produit 46 centimètres cubes d'hydrogène ; ils ne présentaient pas d'indices d'altération. Ils ont ensuite été soumis à un courant d'air atmosphérique pendant le même temps ; le gaz produit passait sur de l'oxyde de cuivre chauffé ; on a employé l'appareil décrit plus haut. Le tube à ponce sulfurique a absorbé :

Eau dosant l'hydrogène.......... $0^{gr},0035$.

Si, dans cette dernière expérience, le champignon avait fonctionné comme dans la première, où il était à l'abri du contact de l'oxygène, on aurait obtenu :

Eau dosant l'hydrogène......... $0^{gr},0383$.

Ainsi, après avoir fonctionné avec la production d'hydrogène dans un milieu exempt d'oxygène, les champignons ont de nouveau pu, en présence de l'air, reprendre leur état vital ordinaire, caractérisé par la formation des produits ultimes de la combustion.

Sans parler de cette combustion complète en présence de l'oxygène, qui est hors de doute depuis longtemps, je crois avoir démontré, par les expériences qui précèdent, qu'en l'absence de l'oxygène les champignons exhalent de l'acide carbonique qui provient, du moins en partie, d'une

fermentation alcoolique du sucre contenu dans les tissus ; que lorsque le sucre est de la mannite, il y a en même temps un dégagement d'hydrogène ; que cette fonction s'établit sans l'intervention d'êtres organisés et paraît différer en cela des fermentations proprement dites. On peut cependant admettre que cette formation d'alcool rentre dans le cas des fermentations alcooliques ordinaires en considérant qu'il n'est pas improbable que le tissu des champignons supérieurs joue, vis-à-vis de la matière sucrée, le même rôle que les cellules des champignons inférieurs, c'est-à-dire que les premiers pourraient être ferments au même titre que les seconds et qu'on assimilerait, sans égard pour la différence des dimensions, les fonctions des uns à celles des autres.

Les considérations suivantes viennent appuyer cette idée : la constitution de leurs tissus ne diffère pas essentiellement ; les mêmes principes entrent dans leur composition ; leur fonction, au contact de l'oxygène, est la même (j'excepte la levûre de bière, sur laquelle je reviendrai), et ce qui constitue un rapprochement de plus c'est l'existence, dans les espèces inférieures constituant les moisissures, des mêmes matières sucrées que celles qui se trouvent dans les champignons supérieurs.

On peut donc admettre, d'après les considérations précédentes, que la fermentation alcoolique se produit dans toutes les espèces de la classe des champignons par une même action vitale, et l'on peut, dès lors, énoncer comme règle générale que *tous les champignons, soustraits à l'action de l'oxygène, transforment en alcool et acide carbonique les sucres dont ils disposent*. Lorsque le sucre est de la mannite, cette transformation est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène. Le type de cette action est la levûre de bière, ferment proprement dit ; les moisissures (*Penicillium, mucor*), ont la même fonction en l'absence de l'oxygène, et l'on voit par ce qui précède que

les champignons supérieurs obéissent également à cette règle.

La règle générale que je viens d'énoncer ne m'a pas présenté d'exceptions; s'il s'est rencontré des espèces à consistance ferme et sèche, presque ligneuse, comme le *Polyphorus destructor*, qui n'ont pas manifesté la fermentation alcoolique dans les conditions indiquées, c'est que ces champignons ne contenaient pas de matière sucrée, du moins je n'ai pas pu y en trouver. Dans ces espèces le sucre paraît remplacé par un acide, quelquefois très-abondant, dont je n'ai pas examiné la nature.

Il n'est pas étonnant de voir l'hydrogène brûlé, à l'état naissant, par l'oxygène atmosphérique, puisque, selon de Saussure ([1]), l'acide carbonique dégagé par les plantes peut lui-même produire cet effet: il avait placé des plantes dans l'hydrogène; ce gaz a été transformé en eau par l'acide carbonique dégagé qui, lui-même, passait à l'état d'oxyde de carbone. Dans les champignons cette combustion par l'acide carbonique ne se produit pas; je n'ai jamais observé de production d'oxyde de carbone.

Il est facile d'expliquer pourquoi Marcet arrive à des résultats contradictoires. Si, dans certaines expériences, il obtient de l'hydrogène, c'est qu'il opère en présence de très-peu d'air dont l'oxygène est rapidement enlevé; on est alors dans le cas d'un milieu non comburant; au contraire, chaque fois qu'il emploie de grandes cloches, le champignon se trouve, pendant toute la durée de l'expérience, en présence d'un excès d'oxygène. Le dégagement d'hydrogène observé dans l'eau tient à la suppression de l'air; le cas est alors le même que dans un gaz inerte. Si, dans l'azote, Marcet n'a pas observé de production d'hydrogène, cela tient probablement à ce qu'il mettait le

---

([1]) *Recherches chimiques sur la végétation*, p. 209.

champignon en présence d'un trop grand volume de gaz; la petite quantité d'hydrogène produite, se trouvant mélangée à beaucoup d'azote, aura pu lui échapper. L'emploi de l'acide carbonique a l'avantage de permettre de concentrer l'hydrogène dans un petit volume.

Les champignons en général, placés dans les conditions normales, c'est-à-dire dans l'air ou dans un liquide aéré, absorbent l'oxygène et dégagent un volume égal d'acide carbonique. La levûre de bière, cependant, fait exception à cette règle. J'ai fait un grand nombre d'essais pour faire rentrer la levûre dans le vaste groupe caractérisé par la combustion complète. Quoique toutes ces expériences aient donné des résultats négatifs, j'en rapporterai quelques-unes pour montrer la direction donnée à mes recherches.

La levûre du commerce est très-impure; elle contient, outre une quantité notable d'amidon, les germes d'organismes étrangers. J'ai donc dû, avant de commencer mes recherches, préparer une levûre qui se rapprochât le plus possible de la pureté. L'infusion d'orge germée m'a servi de milieu pour y développer la levûre. De petites cuvettes de photographie, recouvertes de plaques de verre, étaient placées dans une caisse en bois recouverte elle-même d'une plaque de verre; les cuvettes contenaient du moût de bière. Tout étant ainsi disposé, on a placé, pendant deux heures, la caisse dans une étuve chauffée à 100 degrés; on a ensuite laissé refroidir, et, en soulevant légèrement les plaques de verre, on a semé une trace de levûre ordinaire dans le liquide. Au bout de deux ou trois jours, les globules semés se sont multipliés. On a alors refait l'opération sur du moût disposé de la même manière, en se servant, pour l'ensemencer, d'une goutte du liquide précédent rempli de cellules de levûre. Cette seconde culture, déjà assez pure, a servi à ensemencer du moût préalablement bouilli, contenu dans de grands ballons.

Le contact de l'air ordinaire a été évité autant que possible. Dans ces ballons il s'est développé, au bout de dix à quinze jours, une notable quantité de levûre qui, examinée au microscope, s'est montrée sensiblement pure; on n'a pu y découvrir, comme organismes étrangers, que quelques rares vibrions lactiques et quelques cellules de *mycoderma vini*. Cette levûre, rapidement jetée sur un linge et exprimée, a servi aux expériences que je vais décrire. Quoique sa pureté n'ait pas été absolue, elle a paru suffisamment dépourvue de germes étrangers pour que les résultats obtenus n'en fussent pas affectés.

Pour voir si la levûre possède la faculté d'opérer la combustion complète quand on la met avec l'oxygène en excès, on recueillait l'acide carbonique produit aux dépens d'une quantité connue de glucose. S'il se produit une combustion complète aux dépens d'une petite quantité de glucose seulement, l'acide carbonique augmente dans une forte proportion. Ainsi, chaque milligramme de glucose, passant par la fermentation alcoolique, fournit $0^{mg},49$ d'acide carbonique (chiffre théorique), tandis que, brûlant complétement, il en donne trois fois autant, c'est-à-dire $1^{mg},47$. Il était donc facile de constater, par la quantité d'acide carbonique produit, si un effet comburant avait lieu.

Le glucose employé avait été préparé au moyen du sucre interverti ; il avait subi deux cristallisations dans l'alcool et était complétement débarrassé de lévulose ; son pouvoir rotatoire a été trouvé égal à + 55.

12 *juin* 1874. — 1 gramme de glucose, contenant $0^{gr},992$ de glucose réel et $0^{gr},008$ d'eau, a été dissous dans 40 centimètres cubes d'eau ; la solution a été placée dans une éprouvette assez étroite; on y a ajouté $0^{gr},5$ de levûre, contenant levûre sèche, $0^{gr},080$. Un bouchon en caoutchouc, à 2 tubulures, fermait cette éprouvette ; un tube plongeant jusqu'au fond amenait le gaz oxygéné ; un tube

abducteur communiquait avec une série d'appareils destinés à absorber l'eau et l'acide carbonique. L'éprouvette plongeait dans un bain d'eau qu'un thermo-régulateur de M. Schlœsing maintenait à la température de 32 degrés. Pendant vingt-quatre heures on a fait passer un courant de gaz composé de 60 parties d'oxygène et de 40 parties d'azote, qui se dépouillaient préalablement des traces d'acide carbonique qu'ils pouvaient contenir en passant sur de la ponce potassée. Le tube qui amenait ce gaz plongeait jusqu'au fond de l'éprouvette, traversait le liquide sucré dans toute sa hauteur et maintenait, par les bulles de gaz qu'il dégageait, la levûre en suspension. A la fin de l'expérience on a porté la température à 80 degrés, tant pour arrêter la fermentation que pour dégager l'acide carbonique dissous dans le liquide.

Au bout de vingt-quatre heures, on a retrouvé :

Glucose non détruit par la fermentation . . $0^{gr},179$ (¹)

et l'on a obtenu :

Acide carbonique. . . . . $0^{gr},380$.

Dans son mémorable travail sur la fermentation alcoolique, M. Pasteur a trouvé expérimentalement que la quantité d'acide carbonique produite était toujours inférieure à celle que la théorie de Lavoisier indiquerait. J'ai adopté, comme caractérisant une fermentation alcoolique normale, les chiffres que donne M. Pasteur (²) pour des expériences faites à l'abri de l'air.

Pour une quantité de glucose égale aux $0^{gr},813$ de glucose disparus dans cette expérience, M. Pasteur aurait eu : acide carbonique, $0^{gr},3803$. C'est exactement le chiffre

(¹) Dosé par la liqueur de Fehling.
(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LVIII, p. 348.

que j'ai obtenu ; l'action du courant d'oxygène a donc été nulle.

16 *juin* 1874. — Même mode d'opérer que dans l'expérience précédente :

Glucose réel employé...........	0^gr,947
Levûre supposée sèche...........	0,080

Température 30°.
Durée de l'expérience : 28^h.

Le gaz qui passait contenait 80 pour 100 d'oxygène et 20 d'azote. On a obtenu :

Acide carbonique..............	0^gr,440

Tout le glucose avait disparu.

Dans une fermentation normale on aurait, d'après les résultats obtenus par M. Pasteur :

Acide carbonique équivalant au glucose disparu.	0^gr,443

Ici encore aucune combustion ne s'était produite, quoique les conditions aient été exceptionnellement favorables.

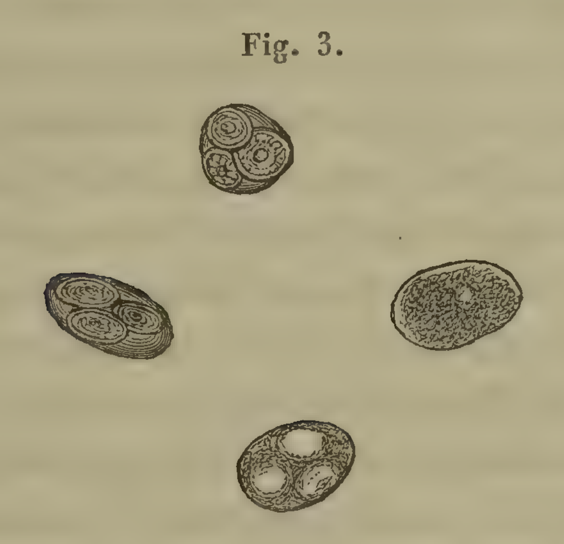
D'autres expériences semblables, faites en employant soit un courant d'air, soit un courant d'oxygène ne contenant que très-peu d'azote, ont donné les mêmes résultats.

Ainsi la levûre de bière a refusé, même étant placée dans les conditions les plus favorables, de fonctionner comme les autres champignons. Elle n'a pas produit la combustion complète, même en présence d'un grand excès d'oxygène.

L'examen microscopique était fait après chaque opération ; dans les cas où ces expériences ont été de courte durée, la levûre n'avait subi aucun changement sensible ; mais quand le gaz oxygéné traversait pendant plusieurs jours le liquide, tenant la levûre en suspension, celle-ci

changeait notablement d'aspect ; on voyait en outre apparaître de nombreuses cellules de *mycoderma vini,* dont le germe préexistait dans la levûre et dont le développement aura été favorisé par le contact de l'oxygène. Un grand nombre de cellules de levûre s'étaient modifiées ; elles offraient des cloisons qui simulaient des vacuoles et qui se transformaient souvent en des corps ovoïdes, ordinairement au nombre de trois, qui remplissaient la cellule (*fig.* 3).

Fig. 3.



M. Rees, dans un remarquable travail sur les champignons de la fermentation alcoolique ([1]), a décrit ce phénomène avec beaucoup de détails. Les ascospores observés répondent entièrement à ceux que M. Rees obtenait en faisant végéter la levûre sur un milieu très-pauvre, en présence de l'air, et que M. Engel ([2]) a réussi à reproduire en maintenant la levure sur du plâtre humide. Les conditions dans lesquelles j'ai opéré diffèrent de celles de ces deux expérimentateurs ; en effet, dans mes expériences, la levûre était immergée.

Cependant le passage rapide d'air ou d'oxygène pouvait remplacer le contact constant de l'air et ces résultats fournissent une preuve de plus que la sporulation de la levûre

([1]) *Alkoholgaerungs pilze*, Leipzig, 1870.
([2]) Thèses de Paris.

a besoin d'oxygène pour se produire ; elles font aussi penser, comme M. Rees l'affirme, qu'un milieu pauvre est favorable à cet acte, puisque je n'ai jamais pu observer cette sporulation qu'après la destruction à peu près totale du sucre et dans un milieu très-peu alcoolique.

S'il était possible de préparer une quantité notable de levûre en train de fructifier, on pourrait espérer, en la plaçant dans un liquide fermentescible, de produire la combustion complète à laquelle la levûre ordinaire se refuse. On serait alors dans les conditions des champignons en général, chez lesquels la fonction de la combustion complète est concomitante de la fructification. On peut donc penser que le résultat négatif qu'a fourni la levûre vient de la difficulté de l'obtenir dans les conditions de la sporulation.

La levûre employée dans ces recherches ne contenait pas de spores de *Penicillium* et, après le passage, même prolongé, d'un courant d'air ou d'oxygène filtré, ce champignon n'a pas fait son apparition. Si une transformation de la levûre en *Penicillium* était possible, c'est dans les conditions de ces expériences qu'elle aurait le plus de chances de se réaliser. Ce fait vient donc à l'appui de l'opinion adoptée par M. Pasteur.

Ce travail a été fait dans le laboratoire de M. Boussingault qui a bien voulu m'aider de ses conseils dans le cours de ces recherches.

RECHERCHES SUR L'ILLUMINATION DES CORPS TRANSPARENTS;

PAR M. A. LALLEMAND.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

Tous les phénomènes d'illumination que j'ai décrits et analysés [1] s'expliquent aisément, si l'on admet que, lorsque la lumière solaire naturelle ou polarisée traverse un corps transparent, le mouvement vibratoire de l'éther, en pénétrant dans le milieu, éprouve une résistance et subit une sorte de réflexion moléculaire ou diffusion interne, en vertu de laquelle les vibrations se propagent latéralement, de telle sorte que, suivant une direction quelconque oblique au rayon incident, le mouvement de la particule éthérée représente la projection de celui qui anime l'éther sur le trajet du faisceau lumineux; et si, d'un autre côté, on admet encore que les molécules du milieu, en absorbant une partie de la force vive de l'éther, vibrent à leur tour et propagent dans le fluide éthéré les vibrations complexes qui constituent la lumière naturelle. L'illumination résulte donc de deux effets superposés, et la lumière qui la compose est formée de deux espèces de rayons : les uns, toujours de même réfrangibilité que les rayons incidents, sont ou partiellement, ou complétement polarisés, suivant que le faisceau incident est neutre ou polarisé; les autres, dont la longueur d'onde est souvent supérieure à celle des rayons excitateurs et jamais inférieure, ont les caractères de la lumière naturelle, et déter-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXII.

minent une propriété générale des corps que l'on a appelée *fluorescence*. Chez les corps opaques, cette propriété intervient et joue le rôle principal dans la couleur propre du corps.

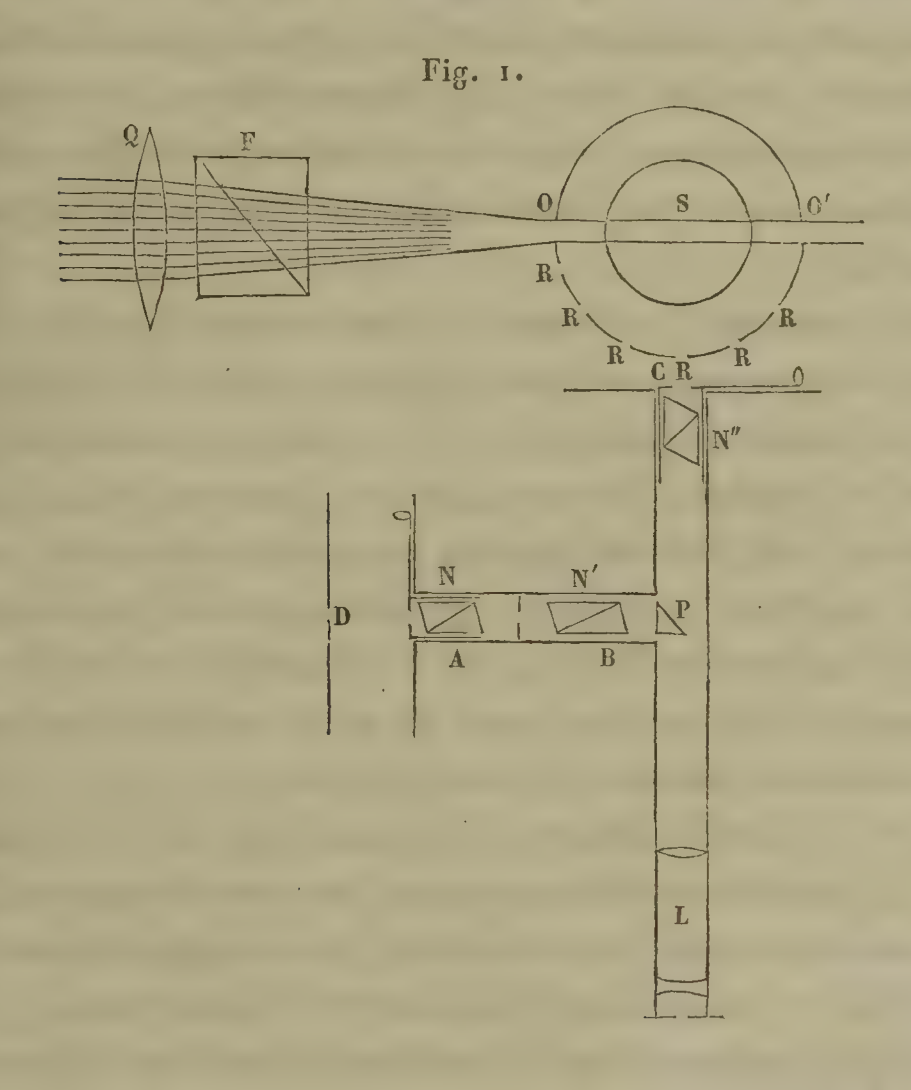
J'ai déjà rapporté dans mon premier Mémoire quelques expériences photométriques destinées à vérifier ce point de vue; elles sont relatives au cas où le corps transparent est illuminé par de la lumière polarisée. Lorsqu'il est au contraire éclairé par de la lumière naturelle, s'il n'était pas fluorescent, la polarisation serait totale, lorsqu'on vise normalement au faisceau incident dans un plan quelconque passant par son axe, et la proportion de lumière polarisée devrait varier comme le sinus carré de l'angle que fait le rayon visuel avec l'axe du faisceau, si l'on admet, comme je l'ai dit plus haut, que la trajectoire d'une particule éthérée sur la ligne de visée n'est autre chose que la projection du cercle enveloppe de toutes les ellipses à orientation variable qui représentent le mouvement de l'éther dans un rayon de lumière naturelle. J'ai pensé qu'il ne serait pas inutile de vérifier cette loi par des essais photométriques, car ce serait une nouvelle justification expérimentale de l'hypothèse de Fresnel sur la direction du mouvement vibratoire dans un rayon polarisé.

La vérification de cette loi ne présenterait aucune difficulté si la fluorescence inévitable du corps transparent ne venait ajouter à l'illumination une proportion constante, il est vrai, de lumière neutre, mais dont il faut tenir compte : dans ce but, j'ai simplifié le photomètre dont j'avais fait usage. La nouvelle disposition que je vais décrire, applicable d'ailleurs à tous les cas, rend les observations plus rapides et n'exige pas que la lumière solaire conserve longtemps une intensité constante, condition à laquelle j'avais pu m'astreindre sous le climat de Montpellier, mais qui devient impossible sous un climat brumeux, où, par un ciel en apparence serein, d'invisibles

cirrhus font souvent varier l'intensité lumineuse du Soleil dans de très-grandes proportions.

Le photomètre (*fig.* 1), qui ne diffère pas essentiellement de celui que j'ai déjà décrit, se compose d'un tube coudé ABCL; la partie AB porte deux nicols, N mobile au centre d'un cercle gradué et N′ fixe. Quand l'alidade du premier est à zéro, leurs sections principales coïncident.

Fig. 1.



La lumière de comparaison, une petite lampe à modérateur, est placée au-devant du nicol N et en est séparée par un large écran D portant un diaphragme rectangulaire. L'extrémité C du tube CL porte un troisième nicol N″, mobile lui aussi au centre d'un cercle gradué; l'œil vise au travers de la lunette L et du nicol N″, le centre d'un ballon sphérique à mince paroi renfermant le liquide illuminé, en même temps qu'il reçoit par réflexion totale sur l'hypoténuse du prisme P la lumière de comparaison. Le

ballon est entouré d'une enveloppe cylindrique noircie portant, sur une circonférence située à la hauteur du centre du ballon, deux ouvertures circulaires opposées O et O' par où passe le faisceau lumineux que concentre la lentille Q. Quelques ouvertures rectangulaires RR..., de même grandeur que celle du diaphragme D, servent à viser au centre S du ballon dans différentes directions horizontales. Le support du photomètre est fixé à une règle en bois qui, en glissant sur la table d'expérimentation, pivote sur la verticale passant par le centre du ballon, de telle sorte que la ligne de visée du photomètre est toujours dirigée vers ce centre.

Voici comment s'effectue l'observation. On fait coïncider les sections principales des deux nicols N et N', et l'on rend verticale celle du prisme N''; dans ces conditions, on égalise la lumière de comparaison avec celle du liquide illuminé. Cela fait, éteignons la portion de lumière polarisée qu'émet le liquide, en tournant de 90 degrés le nicol N'' pour rétablir l'égalité des lumières; il suffit alors de tourner d'un certain angle le nicol mobile N qui sert à faire varier la lumière de comparaison.

Soient α et α' les angles de rotation du nicol N qui ont rétabli l'égalité des images quand on vise le faisceau, d'abord normalement, puis suivant une direction faisant un angle aigu ω avec l'axe du faisceau illuminant. Si l'on appelle f la proportion de lumière fluorescente et m l'intensité de la lumière polarisée émise dans une direction normale, on aura les deux égalités suivantes :

$$\frac{f}{m+f} = \cos^2\alpha, \qquad \frac{m\cos^2\omega + f}{m+f} = \cos^2\alpha';$$

remarquons qu'on peut supposer $m = 1$, et que les deux termes du second rapport devraient être multipliés par un même facteur, variable avec ω, puisque la lumière émise varie avec la profondeur du filet lumineux, et que celle-ci

change avec l'inclinaison; en éliminant f entre ces deux égalités, il vient

$$\sin\alpha' = \sin\alpha \sin\omega.$$

J'ai vérifié cette relation en remplissant successivement le ballon avec de l'alcool et de l'hydrure d'hexyle très-purs. Le prisme p du photomètre peut être déplacé dans deux directions rectangulaires, de manière à amener les images des deux diaphragmes à être presque contiguës. Pour apprécier l'égalité des deux lumières avec exactitude, il est indispensable de réaliser l'identité des teintes des deux images; sans cette condition, toute vérification devient illusoire; il est même nécessaire que le diaphragme éclairé par la lampe présente une apparence estompée, bien uniforme, comme celui qui reçoit la lumière du liquide : on y arrive en recouvrant le diaphragme D d'une glace rendue translucide par une mince couche de cire blanche ou de paraffine. La lumière artificielle a toujours une teinte jaune que l'on donne à l'illumination, en plaçant sur le trajet des rayons incidents un verre de cette couleur, ou mieux encore une auge étroite qu'on remplit d'une dissolution de bichromate de potasse convenablement diluée.

La lumière solaire, qui constitue le faisceau incident, est réfléchie par le miroir argenté d'un héliostat qui lui communique une très-faible polarisation elliptique. Ce n'est donc pas de la lumière naturelle sur laquelle on opère, et il serait inutile de tenter l'expérience avec la lumière électrique, dont l'intensité est sujette à trop de variations brusques. J'ai cherché à remédier à cet inconvénient qui d'ailleurs n'influe pas d'une manière bien sensible sur les résultats, en disposant sur le trajet des rayons solaires une lentille de quartz perpendiculaire et en les concentrant avec une lentille de quartz de même rotation. Dans les deux cas, les nombres obtenus sont restés dans les limites d'erreur que comportent les déterminations photométriques.

En dirigeant le photomètre normalement au faisceau, c'est-à-dire pour $\omega = 90°$, la valeur moyenne de α résultant d'un grand nombre d'essais est de 66°22′ pour l'alcool, et 71°56′ pour l'hydrure d'hexyle. En faisant varier ω, j'ai obtenu pour α' les valeurs moyennes suivantes, en regard desquelles j'indique la valeur calculée par la formule précédente.

		Alcool.		Hydrure d'hexyle.	
		Trouvé.	Calculé.	Trouvé.	Calculé.
		° ′	° ′ ″	° ′	° ′ ″
$\omega = 90$	$\alpha =$	66.22	» » »	71.56	» » »
70		58.35	59.24.56	61.56	63.17.56
60		53. 8	52.30.13	54. 4	55.25. 9
45		39.18	40.22.33	41.28	42.14.25
30		26. 2	27.15.44	27. 5	28.22.56

Les nombres précédents ont été obtenus en plaçant le photomètre dans le quadrant qui contient le rayon incident; quand on le dirige du côté du rayon émergent, les valeurs trouvées sont en général plus fortes que les valeurs calculées, surtout pour les plus petites valeurs de ω, ce qui indique que le rapport $\frac{f}{m}$ diminue quand la ligne de visée fait un angle de plus en plus petit avec le rayon émergent; c'est ce que j'avais constamment observé dans mes premiers essais, en opérant avec de la lumière polarisée; ce résultat tend à prouver que l'intensité de l'illumination proprement dite, au lieu d'être constante comme la fluorescence dans toutes les directions, varie d'une manière sensible et augmente à mesure qu'on l'observe dans une direction plus rapprochée du faisceau émergent.

Illumination des corps cristallisés. — Les corps transparents cristallisés se comportent comme les milieux isotropes, et s'illuminent comme eux sur le trajet du rayon solaire; il en est pourtant, comme le spath et le quartz, qui exigent une plus forte concentration des rayons so-

laires et une très-grande pureté. Pour réussir cette expérience, il faut concentrer un large faisceau avec une lentille de quartz, de 35 à 45 centimètres de foyer, et placer à la suite de la lentille un large prisme de Foucault à faces normales. Si la lumière ainsi concentrée traverse le quartz, soit à l'état de rayon ordinaire, soit à l'état de rayon extraordinaire, on observe dans le plan de polarisation une traînée blanche bien visible qui s'éteint complétement avec un nicol. En visant dans une direction normale au plan de polarisation, l'illumination est nulle, on n'observe pas la moindre trace de fluorescence. Quand le rayon polarisé traverse le quartz suivant l'axe optique, la dispersion du plan de polarisation a pour effet de donner une illumination égale autour du rayon, et la polarisation n'est complète que suivant une direction normale au faisceau. On devrait observer dans ce cas une illumination chromatique semblable à celle du sirop de sucre et de toutes les solutions à pouvoir rotatoire; mais avec le quartz elle n'est pas manifeste. On sait, en effet, que les teintes mixtes très-affaiblies affectent toutes une teinte grise uniforme que l'œil ne saurait distinguer.

Le sel gemme bien pur s'illumine plus vivement que le quartz et, comme lui, il n'est pas fluorescent. Le sel gemme et le quartz sont du reste les deux seuls milieux transparents où je n'aie pu observer ce phénomène si général de la fluorescence. Il n'en est pas de même du spath d'Islande : tous les échantillons étudiés s'illuminent en rouge orangé avec plus ou moins d'éclat; mais cette illumination colorée est la même dans le plan de polarisation et normalement à ce plan; elle ne s'éteint pas avec un nicol, quand les rayons émis qui subissent nécessairement la double réfraction restent superposés. Cette lueur rouge orangé est uniquement due à la fluorescence, et l'illumination polarisée, semblable à celle du quartz, n'est pas appréciable. Lorsque le faisceau incident n'est pas polarisé, et traverse le rhomboèdre de

spath de manière à donner deux faisceaux bien séparés, la fluorescence développée par le rayon ordinaire paraît plus vive et d'un rouge plus foncé que celle du rayon extraordinaire; c'est du moins ce que j'ai observé sur deux échantillons dont la fluorescence était forte. J'ai répété cette expérience en faisant passer un rayon polarisé dans un cube de spath et dans une direction perpendiculaire à l'axe. On peut alors, par une simple rotation du polariseur, rendre le rayon ordinaire ou extraordinaire. Dans ces conditions, je n'ai pas remarqué un changement bien sensible dans l'intensité de la lueur rouge orangé.

Il est rare de trouver des échantillons de spath chez lesquels un faisceau de rayons solaires ne trahisse pas quelque fente de clivage qui rend les observations de cette nature très-difficiles.

Quoi qu'il en soit, les expériences précédentes ne font que confirmer, par une autre méthode, les observations de M. Edmond Becquerel, qui avait déjà reconnu avec le phosphoroscope la fluorescence du spath.

Le spath fluor bien transparent et incolore réunit avec plus d'intensité les deux propriétés distinctes du quartz et du spath; il donne une illumination blanche très-vive dans le plan de polarisation, et une fluorescence violet indigo dans la direction perpendiculaire; cette fluorescence, comme pour le spath d'Islande, est due particulièrement aux rayons les plus réfrangibles du spectre, mais la fluorine possède aussi une faible fluorescence isochromatique pour les rayons rouges, jaunes et verts.

Ces trois corps cristallisés, quartz, spath et fluorine, représentent, au point de vue de l'illumination, trois types auxquels on peut rapporter tous les corps transparents. Pour ne citer qu'un exemple non encore remarqué, la naphtaline pure fondue, ou bien en dissolution dans l'alcool et l'éther, possède une fluorescence quinique d'un bleu indigo très-vif. L'analyse spectrale de cette lumière donne

une bande bleue très-intense, s'étendant de la raie G à la raie H par comparaison avec un spectre solaire, et dominant les autres couleurs du spectre qu'elle contient aussi; le cyanogène liquide et très-pur est de même fluorescent en bleu clair, et il donne lieu à des remarques analogues.

Je ne quitterai pas ce sujet sans faire mention des effets curieux qu'on obtient avec des cubes ou parallélépipèdes de verre trempé. Le filet de lumière polarisée qui les traverse donne une trace lumineuse blanche et partiellement polarisée en certains points, tandis qu'en d'autres points elle est neutre au polariscope et colorée en vert jaunâtre ou vert bleuâtre, suivant la fluorescence du verre employé. Sans entrer dans plus de détails, on voit que ces effets dépendent de la double réfraction que subit le rayon lumineux et de la direction du plan de polarisation du faisceau illuminant qui modifie les apparences observées, quand on change sa direction en faisant tourner lentement le polariseur.

Polarisation et fluorescence de l'atmosphère.

Les études que j'ai faites à ce sujet conduisent à considérer le phénomène de la polarisation atmosphérique comme un cas particulier de l'illumination des corps transparents par la lumière naturelle; il ne s'observe en effet que lorsque l'air est directement éclairé par les rayons solaires, formant alors un large faisceau au bord duquel l'observateur se trouve placé. Tous les physiciens ont pu constater après Arago que la polarisation est maximum dans un plan normal au rayon solaire, et décroît à mesure que la ligne de visée s'éloigne de ce plan. D'un autre côté, la proportion de lumière polarisée devrait varier comme le sinus carré de l'angle aigu que fait le rayon visuel avec la direction du rayon solaire, et resterait constante quand le polarimètre est dirigé suivant

les diverses génératrices d'un cône droit dont l'axe est le rayon solaire lui-même, ce que l'expérience est loin de vérifier ; mais il faut tenir compte de la variation de densité avec la hauteur, de l'impureté des couches inférieures de l'atmosphère et des réflexions diffuses ou spéculaires qui se produisent sur les particules solides ou liquides qu'elle tient en suspension. Ces particules, qui interviennent dans la formation des points neutres, comme je l'indiquerai tout à l'heure, n'ont aucune influence sur le phénomène principal de la polarisation atmosphérique. Il suffit, pour arriver à cette conviction, de remarquer que, lorsqu'une étroite ouverture se produit au sein d'épais nuages enveloppant tout l'horizon, le ciel, à travers cet hiatus, est aussi fortement polarisé que par un temps serein ; et pourtant, dans ce cas particulier, l'illumination polarisée est due aux couches d'air pur situées au delà des nuages. Il en est de même quand le ciel est entièrement voilé par de légers cirrhus ; le polariscope accuse encore une polarisation énergique, alors que la couche d'air subnébuleuse n'est pas directement éclairée par les rayons solaires et ne donne aucun signe de polarisation quand on regarde les objets terrestres éloignés. D'un autre côté, il arrive souvent qu'un nuage isolé, bas et épais, ne donne que de très-faibles signes de polarisation, et quelquefois même n'en donne aucune trace, bien que la couche d'air qui le sépare de l'observateur soit directement illuminée et se trouve dans une position favorable.

On est donc conduit à admettre que la polarisation atmosphérique est un phénomène de dissémination moléculaire semblable à celui que nous offre un liquide illuminé par la lumière naturelle. A ce point de vue, la lumière atmosphérique polarisée devrait être blanche, et c'est en effet ce qu'indiquent les couleurs complémentaires du polariscope à lunules. Lorsque les deux images sont en partie superposées, elles reproduisent de la lumière qui, par

contraste, paraît sensiblement blanche. Jusqu'ici pourtant, les physiciens, avec Arago, ont regardé le bleu du ciel comme étant polarisé. Il devrait alors se partager inégalement entre les deux images, suivant la position de l'analyseur, et les couleurs complémentaires du quartz différeraient beaucoup dans certains cas de celles qu'il donne avec la lumière blanche. Or il n'en est pas ainsi : on le vérifie aisément avec un polariscope dirigé vers une partie du ciel dont la teinte bleue est intense, et un polarimètre d'Arago qui vise au travers d'un long tube dans une région nuageuse dont on polarise partiellement la lumière avec la pile de glaces, de manière à réaliser des conditions identiques. Si les quartz des deux instruments proviennent d'une même lame subdivisée et ont par conséquent des épaisseurs égales ; si, en outre, les sections principales des deux prismes analyseurs sont également inclinées sur le plan de polarisation de la lumière incidente, de manière à donner des teintes identiques quand les deux appareils visent au même point, on reconnaît alors que les teintes de la double image sont différentes dans les deux appareils, et, pour les identifier, il suffit de placer devant l'œil qui regarde au travers du polarimètre le nuage incolore un verre coloré en bleu clair, ou mieux encore une auge étroite renfermant un liquide bleu, tel que le sulfate de cuivre, dont on peut graduer la teinte par dilution. Lorsqu'à l'aide de cet artifice l'identité de couleurs a été réalisée, elle se maintient pour toutes les nouvelles positions que l'on donne aux deux analyseurs. Le bleu du ciel est donc neutre et se partage également entre les deux images.

Il faut, sans doute, attribuer la couleur bleue de l'atmosphère à un phénomène de fluorescence quinique ou hypochromatique, c'est-à-dire avec changement de réfrangibilité, due à une absorption partielle des rayons violets. Un grand nombre de liquides incolores et de solutions salines possèdent à des degrés divers cette espèce de fluo-

rescence qu'on observe aisément avec des rayons ultra-violets polarisés, ou plus simplement encore en observant avec un biprisme de Biot et dans une direction normale au faisceau le liquide illuminé par de la lumière naturelle. Lorsque la section principale du prisme est normale au filet lumineux, l'image extraordinaire ne s'éteint pas complétement et renferme toujours la moitié de la lumière neutre due à la fluorescence. Cette image est souvent colorée en bleu clair, et cette nuance persiste, et le plus souvent s'accentue davantage, quand on interpose sur le trajet du faisceau solaire un verre violet foncé. On reconnaît ainsi que la fluorescence quinique est une propriété presque générale des substances incolores et diaphanes. Elle est énergique, par exemple, dans les sels d'alumine les plus purs en solution aqueuse, plus faible, quoique facilement observable, dans les sels ammoniacaux. On ne saurait nier d'ailleurs le pouvoir absorbant de l'atmosphère pour les rayons chimiques.

M. Roscoë, en particulier, a prouvé combien le Soleil couchant est pauvre en rayons de cette espèce. Il serait difficile, pour le moment, d'apprécier le rôle que jouent dans cette absorption les divers éléments de l'air et la vapeur d'eau. Il est probable qu'un grand nombre de raies obscures du spectre chimique ont une origine tellurique. Une étude plus approfondie du spectre violet et ultra-violet nous édifiera peut-être un jour à cet égard.

Pour compléter cette théorie de la polarisation aérienne et de la couleur propre de l'atmosphère, il me reste à traiter la question des points neutres. Le premier, signalé par Arago, se trouve en moyenne à 150 degrés du Soleil, dans le vertical qui contient cet astre et l'œil de l'observateur; le second, observé pour la première fois par Babinet, est à 17 degrés environ du Soleil, dans le même plan et du même côté que le premier.

Je ne cite que pour mémoire un troisième point de

nulle polarisation, que Brewster aurait observé, à 8 degrés du Soleil, du côté opposé aux deux autres. Je n'ai pu, en aucune occasion, en constater l'existence.

La formation des points neutres est toujours liée à deux polarisations inverses, en deçà et au delà de chacun de ces points. Arago a reconnu, en effet, qu'au-dessous du point neutre l'air est polarisé dans un plan perpendiculaire à l'azimut solaire. J'ai pu vérifier qu'il en est toujours ainsi pour le point neutre de Babinet. Ce point ne se produit bien nettement que lorsque le Soleil est voisin de l'horizon, et si le polariscope est armé d'un biquartz à rotations opposées la sensibilité de l'instrument permet de reconnaître la polarisation inverse qui a lieu au-dessous de ce point.

La genèse des points neutres s'explique par l'intervention des poussières et corpuscules de toute nature qui abondent dans les couches inférieures de l'atmosphère. Supposons, pour plus de simplicité, le Soleil à l'horizon et l'observateur regardant du côté opposé dans une direction horizontale. D'après les lois de l'illumination, l'air, dans cette direction, devrait être neutre au polariscope. Mais la réflexion spéculaire, qui, sous diverses incidences, se produit à la surface des poussières atmosphériques, détermine la formation de deux faisceaux lumineux convergents et symétriques, par rapport au vertical qui contient le Soleil et l'observateur. Les rayons réfléchis qui composent ces deux faisceaux ont d'ailleurs des directions diverses, plus ou moins inclinées à l'horizon. La propagation latérale du mouvement lumineux, due à ces rayons ainsi déviés, ou, en d'autres termes, l'illumination qu'ils provoquent, a pour effet de donner une polarisation partielle horizontale aux couches d'air situées dans la région opposée au Soleil. A une certaine hauteur au-dessus de l'horizon et dans l'azimut solaire, l'illumination que déterminent les rayons directs engendre une polarisation verticale qui, à la

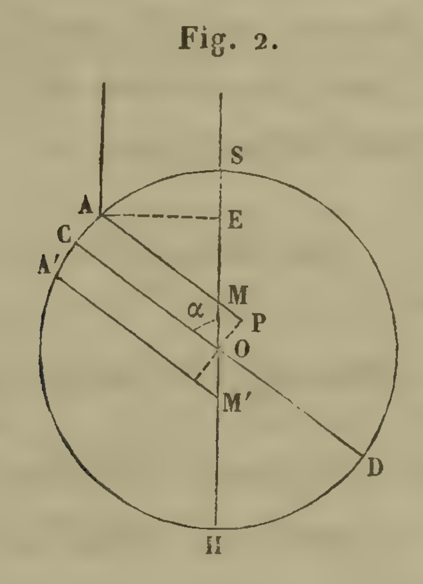
hauteur de 30 degrés environ, annule la première et donne naissance au point neutre d'Arago. Dans le cas particulier que je considère, si l'on dirige le polarimètre successivement vers tous les points de l'horizon à partir du Soleil, on constate que l'air est toujours polarisé dans un plan horizontal, et que la proportion de lumière polarisée croît graduellement jusqu'à 90 degrés, pour décroître ensuite plus lentement, et rester sensiblement constante à partir de 160 degrés.

Le point neutre de Babinet est produit par la même cause et s'explique de la même manière. Le Soleil étant toujours supposé à l'horizon et le polariscope dirigé vers lui, les réflexions spéculaires formeront encore au-devant de l'observateur deux faisceaux convergents et symétriques par rapport à l'azimut solaire. Il est évident d'ailleurs que les rayons réfléchis par les poussières atmosphériques ne peuvent être efficaces et donner une illumination polarisée sensible que lorsque la réflexion s'opère sous de grandes incidences. Pour une incidence déterminée et dans une couche parallèle à l'horizon dont l'œil de l'observateur est le centre, les poussières refléchissantes qui concourent activement à la production des deux points neutres sont réparties dans deux secteurs supplémentaires et inégaux. Le plus petit de ces deux secteurs est celui qui concourt à la génération du point neutre de Babinet; et j'avais d'abord supposé que c'était la cause qui déterminait l'inégale hauteur des deux points neutres au-dessus de l'horizon; mais, en essayant de calculer approximativement le rapport des quantités de lumière polarisée dans un plan normal à l'azimut solaire qui déterminent la formation des deux points neutres pour les comparer au rapport des quantités de lumière polarisée dans ce même azimut qui correspondent aux positions moyennes de ces deux points, j'ai reconnu que le premier rapport diffère très-peu de l'unité, tandis que le second, au-

quel il devrait être égal, a pour valeur très-approchée le rapport des sinus carrés de 30 et 17 degrés, lequel est sensiblement égal à 3.

Supposons, en effet (*fig.* 2), le cas théorique où les poussières sont uniformément distribuées dans un cercle horizontal dont l'œil est le centre et dont la circonférence limite l'atmosphère. Le Soleil étant situé dans la direction OS, tous les rayons incidents seront parallèles à OS. Soit CD la direction des rayons réfléchis faisant avec OS

Fig. 2.



un angle COS $= \alpha$; ce qui revient à admettre que l'angle d'incidence est le complément de $\frac{\alpha}{2}$. En ne considérant qu'une moitié du cercle, les rayons réfléchis par les poussières contenues dans les secteurs supplémentaires COS et COH illumineront l'air des rayons OS et OH, et l'œil dirigé suivant OS ou OH recevra de la lumière polarisée dans un plan horizontal. Pour calculer approximativement les proportions de lumière polarisée reçue par l'œil dans les deux cas, soit M un point de OS qui reçoit les rayons réfléchis par les poussières distribuées sur AM parallèle à CD. Admettons que l'intensité de l'illumination en M soit proportionnelle au nombre des rayons solaires incidents, c'est-à-dire à AE, projection de AM sur une normale au rayon; posons OM $= x$, l'élément dx enverra

en O une portion de lumière polarisée dont l'intensité variera en raison inverse du carré de la distance x; elle sera proportionnelle à $\sin^2\alpha$, en vertu des lois de l'illumination, et à $AE = AM\sin\alpha$. Elle aura donc pour expression

$$\overline{AM}\sin^3\alpha\,\frac{dx}{x^2}.$$

Si l'on considère le point M′ situé sur OH à la même distance x du point O, il recevra les rayons réfléchis par les poussières distribuées sur M′, et l'élément dx en ce point enverra en O une proportion de lumière polarisée qui aura de même pour expression

$$AM'\sin^3\alpha\,\frac{dx}{x^2};$$

faisons le rayon du cercle égal à l'unité, on aura

$$AM = AP - MP = \sqrt{1 - x^2\sin^2\alpha} - x\cos\alpha,$$
$$M' = AP + MP = \sqrt{1 - x^2\sin^2\alpha} + x\cos\alpha;$$

les quantités de lumière envoyées au point O par les deux secteurs COS et COH, pour une valeur déterminée de α, seront données par les intégrales suivantes :

$$\sin^3\alpha\int\frac{dx}{x^2}\left(\sqrt{1 - x^2\sin^2\alpha} \mp x\cos\alpha\right)$$
$$= \sin^3\alpha\left[-\frac{\sqrt{1 - x^2\sin^2\alpha}}{x} - \sin\alpha\,\text{arc}\sin(x\sin\alpha) \mp \cos\alpha\, lx\right] + C.$$

Prenons ces deux intégrales entre les limites 1 et $\frac{1}{\delta}$, δ étant une quantité très-grande, puisque $\frac{1}{\delta}$ représente, si l'on veut, la longueur du polariscope, laquelle est très-petite comparée au rayon du cercle que nous avons supposé égal à l'unité. Ce cercle représente d'ailleurs toute la

partie de l'horizon aérien qui contient les particules réfléchissantes. Nous avons admis que ces particules étaient uniformément distribuées, ce qui est bien éloigné de la vérité, au moins pour les couches supérieures de l'atmosphère, mais ne peut pas influer sur le rapport des deux intégrales définies d'une manière appréciable. Elles deviennent alors

$$\left(\delta\sqrt{1-\frac{\sin^2\alpha}{\delta^2}}-\cos\alpha-\alpha\sin\alpha+\frac{\alpha\sin\alpha}{\delta}\mp l\delta\cos\alpha\right)\sin^3\alpha\,;$$

en remarquant que δ est très-grand, elles se réduisent à

$$[\delta-\alpha\sin\alpha\mp\cos\alpha\,(l\delta+1)]\sin^3\alpha.$$

Les valeurs de ces deux sommes ne diffèrent que par le signe du dernier terme, qui est très-petit relativement au premier, et leur rapport s'éloigne peu de l'unité. On peut du reste supposer α variable, et par une nouvelle intégration obtenir de nouvelles sommes prises entre les limites zéro et une valeur déterminée de α.

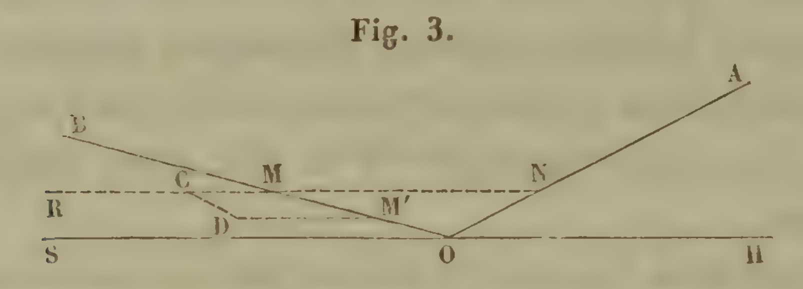
Ce calcul, qui n'offre aucune difficulté, conduit encore à reconnaître que les quantités de lumière polarisée dues à l'illumination des rayons réfléchis et envoyées au point O, dans les directions opposées OS et OH, sont sensiblement les mêmes.

L'inégalité de hauteur des deux points neutres ne tient donc pas à la cause que j'avais supposée. Il est vrai que le calcul précédent est loin de tenir compte de toutes les circonstances du phénomène : il faudrait supposer l'œil dirigé vers un point neutre. En un point donné de cette direction, les rayons réfléchis sous un angle déterminé qui y passent forment un cône où la lumière a plus d'intensité dans les parties latérales que dans les parties supérieures et inférieures. Chaque rayon est polarisé par la réflexion qu'il a subie dans un plan déterminé. L'illumination qui

en résulte est donc un phénomène très-complexe. J'ai encore essayé d'appliquer le calcul, en tenant compte de ces nouvelles conditions; il est plus laborieux, mais donne aussi des intégrales définies dont on peut trouver la valeur. Il conduit aux mêmes conclusions. Sans y insister davantage, il suffit de remarquer que, l'intensité de la lumière diffusée par une molécule aérienne illuminée variant en raison inverse du carré de sa distance à l'observateur, c'est là l'influence qui prédomine dans le calcul et annihile en quelque sorte toutes les autres.

La vraie cause de l'inégale hauteur des deux points neutres réside sans doute dans ce fait, que l'œil dirigé vers le point neutre de Babinet reçoit une grande quantité de lumière ayant subi une ou plusieurs réflexions sous de grandes incidences, et par cela même polarisée dans un plan vertical. Cette lumière réfléchie s'ajoute à l'illumination due aux rayons directs, et par suite la polarisation horizontale déterminée par les rayons réfléchis latéralement ne peut détruire la polarisation verticale à une aussi grande hauteur au-dessus de l'horizon.

Fig. 3.



Le Soleil étant en S (*fig.* 3) à l'horizon et l'observateur visant le point neutre de Babinet B reçoit des rayons réfléchis une fois, tels que RMO, ou deux fois, comme RCDM'O, tandis que, dans la direction du point neutre d'Arago OA, les rayons tels que RN sont réfléchis sous une incidence presque normale et après avoir été affaiblis en traversant une épaisse couche atmosphérique. Ces rayons ne peuvent donc produire sur l'œil de l'observateur un effet bien sensible.

Cet essai de théorie des points neutres me semble justifié par toutes les particularités qui accompagnent le phénomène de la polarisation atmosphérique. La hauteur des deux points neutres est variable, et quelquefois même le point neutre de Babinet n'est pas bien défini. Lorsque le ciel est en partie voilé par des nuages, le point d'Arago est rejeté en dehors de l'azimut solaire, du côté opposé à la partie nébuleuse. La théorie que je propose explique toutes ces circonstances, et l'on voit que la réflexion et la réfraction n'y interviennent en général que pour changer la direction des rayons solaires, sans être en aucune manière la cause efficiente de la polarisation aérienne.

Illumination des corps opaques ou diffusion extérieure.

Les effets variés que l'on observe lorsque la surface mate d'un corps opaque est éclairée par un faisceau de rayons solaires, neutre ou polarisé, conduisent à identifier la diffusion extérieure avec l'illumination des corps transparents, laquelle peut être envisagée aussi comme une diffusion intérieure.

Un premier mode d'expérimentation consiste à diriger sur la surface mate du corps le spectre ordinaire d'un prisme de spath d'Islande, dont les arêtes sont parallèles ou perpendiculaires à l'axe optique du cristal. La lumière solaire émanée d'une fente étroite traverse une lentille achromatique et émerge ensuite du prisme complétement polarisée.

Les rayons du spectre rencontrent la surface du corps suivant une direction normale ou oblique, mais toujours de manière à obtenir les raies spectrales avec netteté. La lumière incidente est alors diffusée dans tous les sens, et reste visible quelle que soit la direction suivant laquelle on observe. En l'analysant avec un nicol, on reconnaît que, si la substance est blanche, la dépolarisation est à peu près

complète; dans ce cas, la diffusion est un phénomène de fluorescence isochromatique. Chaque rayon polarisé du spectre excite la vibration des molécules superficielles du corps; celles-ci vibrent à l'unisson du rayon incident et émettent de la lumière neutre de même couleur et d'une intensité proportionnelle. Le plâtre, la chaux, la baryte hydratée, l'alumine, la céruse, la fécule, les résines réduites en poudre fine, telles que le copal, etc., donnent tous le même résultat. Remarquons cependant que quelques-unes de ces substances possèdent une légère fluorescence quinique èt s'illuminent faiblement en bleu ou vert pâle sous l'influence des rayons ultra-violets; l'oxyde de zinc en est un exemple.

Pour obtenir une surface bien mate, le corps est réduit en poudre impalpable et comprimé dans une auge rectangulaire avec un plan d'acier ou d'agate bien poli. On peut aussi le réduire en pâte claire, avec un liquide volatil dans lequel il n'est pas soluble, et l'étendre en couche uniforme sur du plâtre moulé dans un cadre de bois à la surface d'une glace, et qui présente alors une surface bien unie.

Si le corps qui reçoit le spectre ordinaire du spath est coloré, l'analyse polariscopique des rayons diffusés montre que la polarisation est partielle; quelques-unes des couleurs du spectre prennent un vif éclat : ce sont celles qui dominent dans la couleur propre du corps, et le nicol les affaiblit moins que toutes les autres, dont la polarisation est presque complète. C'est ainsi que dans le cinabre, le minium, le bi-iodure de mercure, le rouge et l'orangé dominent; l'analyseur diminue peu leur intensité, tandis qu'il éteint presque complétement les couleurs les plus réfrangibles. Les corps colorés en bleu, tels que l'outremer, l'indigo, les sels de cobalt, donnent des résultats inverses. La diffusion, dans ce cas, résulte de deux effets distincts : une partie de la lumière incidente est absorbée par la couche superficielle du corps et développe une fluores-

cence, en général, isochromatique. L'autre partie éprouve une sorte de réflexion moléculaire qui constitue la véritable diffusion. La polarisation du rayon incident y est conservée; l'intensité du rayon diffusé et l'orientation du plan de polarisation indiquent un phénomène identique à celui que nous offrent les corps transparents illuminés; c'est une simple propagation en tous sens du mouvement lumineux incident, de telle sorte que, suivant une direction donnée, la vibration de l'éther dans le rayon diffusé est toujours la projection du mouvement vibratoire incident. Chaque couleur est d'ailleurs diffusée en proportion constante, et la superposition de tous les rayons diffusés reproduirait de la lumière blanche.

Il n'en est pas de même des rayons disséminés par la fluorescence; leur intensité, pour les corps colorés, est toujours une fraction variable de celle des rayons incidents, quand on passe d'une couleur à une autre. La superposition de ces rayons fluorescents, dépourvus de polarisation et possédant les propriétés de la lumière naturelle, reproduit une teinte mixte qui représente, en général, la véritable couleur propre du corps.

Ces particularités se vérifient, en éclairant la surface du corps par un faisceau de rayons solaires légèrement concentrés par une lentille achromatique à long foyer, et polarisés par un prisme biréfringent. La couleur propre du corps est alors lavée de blanc ; mais, au travers de l'analyseur convenablement orienté, les rayons blancs s'éteignent, et le corps apparaît avec sa couleur propre, vive et pure. Cette couleur, il faut bien le reconnaître, n'est pas toujours identique à celle du corps directement éclairé par la lumière atmosphérique. C'est qu'en effet, dans les corps colorés, la diffusion lumineuse n'est pas un phénomène aussi simple que je viens de le supposer. Indépendamment de la lumière diffusée et de la fluorescence, il y a aussi une réflexion spéculaire sur les petites facettes diverse-

ment inclinées que présentent les aspérités de la surface; et cette réflexion, qui, pour certaines couleurs, se produit avec tous les caractères de la réflexion métallique, intervient dans la couleur propre du corps; c'est pour cela que certaines matières colorantes dérivées des alcaloïdes du goudron, le bleu de Prusse, l'indigo, etc., éclairées par la lumière polarisée et observées au travers de l'analyseur, ont souvent une teinte bien différente de celle qu'elles présentent, quand on les éclaire avec la lumière naturelle.

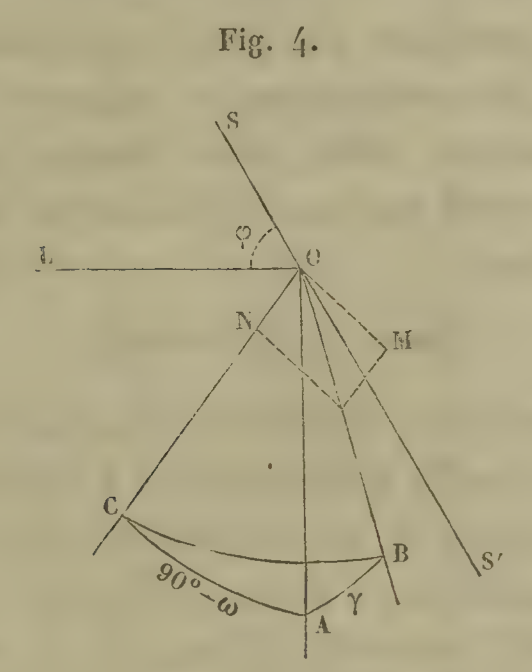
Les corps noirs, tels que le noir de fumée, l'oxyde de cuivre, le sulfure de mercure obtenu par précipitation, le noir d'aniline, etc., diffusent le spectre à la manière des corps colorés; mais la fluorescence développée par les rayons incidents est isochromatique est sensiblement égale pour tous les rayons lumineux; de telle sorte que la superposition de tous les rayons diffusés par la fluorescence reproduit une partie de la lumière blanche incidente. La fluorescence y est faible, et la lumière véritablement diffusée qui a conservé la polarisation est relativement intense. L'absence de toute trace de coloration dans la lumière que diffusent les corps noirs éclairés par un faisceau de lumière blanche polarisée et faiblement concentrée par une lentille achromatique donne aux phénomènes de diffusion une grande netteté, et permet une détermination assez précise de l'intensité et de l'orientation du plan de polarisation des rayons diffusés. Le noir de fumée, lorsqu'il est déposé par la flamme du gaz sur une surface polie, n'a pas de pouvoir réflecteur appréciable, si ce n'est pour de grandes incidences, et il se prête à des mesures rigoureuses.

Supposons la plaque enfumée verticale, et éclairons-la par un faisceau horizontal polarisé. Admettons, en outre, que l'observation ne porte que sur les rayons diffusés dans un plan horizontal, passant par l'axe du faisceau incident. Soient OL (*fig.* 4) l'axe du faisceau incident; OA la trace

horizontale d'un plan normal à OL; OB une droite située dans ce plan qui représente la direction de la vibration dans le rayon polarisé incident, et OC, dans le plan LOA, la direction du rayon diffusé reçu par l'œil de l'observateur. Posons $COL = \omega$, $AOB = \gamma$.

Si l'on admet que la diffusion extérieure suit les mêmes lois que la diffusion intérieure dans les corps transparents, la vibration de l'éther dans le rayon diffusé sera la projec-

Fig. 4.



tion du mouvement incident. La vibration dirigée suivant OB dans le rayon incident se décompose en deux autres : ON, dirigée suivant OC, qui ne produira aucun effet lumineux, et OM perpendiculaire à OC. L'intensité du rayon diffusé suivant OC sera proportionnelle au carré de OM. En désignant par I cette intensité et par K une constante, on aura, en posant $COB = \alpha$,

$$I = K \sin^2 \alpha;$$

α est l'hypoténuse du triangle sphérique rectangle ABC et sera déterminé par la relation

$$\cos \alpha = \sin \omega \cos \gamma.$$

Remarquons que l'intensité absolue du rayon diffusé

dépend de l'inclinaison de la surface illuminée sur sa direction. Admettons que cette surface SS′ reste verticale et fasse avec le rayon incident un angle φ. L'intensité du rayon diffusé variera en raison inverse de la projection d'un élément de la surface enfumée sur un plan normal au rayon diffusé. L'intensité de ce rayon aura donc pour expression

$$(1) \qquad I = \frac{K \sin^2\alpha}{\sin(\varphi + \omega)} = \frac{K(1 - \sin^2\omega \cos^2\gamma)}{\sin(\varphi + \omega)}.$$

Quant à l'orientation du plan de polarisation du rayon diffusé, elle est déterminée par la valeur de l'angle C dans le triangle sphérique ABC; c'est l'angle que fait ce plan avec le plan vertical passant par le rayon diffusé. Il se déduit de la relation

$$(2) \qquad \cos\omega \operatorname{tang} C = \operatorname{tang}\gamma.$$

Pour déterminer, par l'expérience, la valeur de l'angle C et la comparer à celle qu'on calcule à l'aide de la formule précédente, on vise la surface illuminée au travers d'un nicol mobile au centre d'un cercle gradué et précédé d'un biquartz à deux rotations, donnant la teinte sensible, lorsque le plan de polarisation de la lumière diffusée coïncide avec la section principale de l'analyseur. Le support de cet analyseur est mobile sur un cercle gradué horizontal dont le centre est sur la verticale du point d'intersection de l'axe du faisceau lumineux et de la surface du corps. Ce cercle sert à mesurer avec précision la valeur de l'angle ω. Le polariseur est aussi au centre d'un cercle gradué qui mesure l'angle γ. Voici quelques résultats obtenus avec le noir de fumée :

	γ	C (trouvé).	C (calculé).	Différence.
$\omega = 30^\circ$	15°	$17^\circ.5'$	$17^\circ.12'$	$-0^\circ.7'$
$= 15$	30	33.19	33.42	−0.23
»	45	48.36	49.6	−0.30
»	60	63.10	63.26	−0.16

	γ_r	C (trouvé).	C (calculé).	Différence.
$i =$ 15°	75°	76°.50′	76°.56′	—0°.6′
$\omega =$ 45	15	20.28	20.45	—0.17
$i =$ 22.30′	30	38.40	39.14	—0.34
»	45	54.18	54.44	—0.26
»	60	67.36	67.48	—0.12
»	75	78.53	79.16	—0.23
$\omega =$ 60	15	26.42	28.11	—1.29
$i =$ 30	30	47.35	49.6	—1.31
»	45	62.27	63.26	—0 59
»	60	73.18	73.54	—0.36
»	75	81.40	82.22	—0.42
$\omega =$ 75	15	42.21	46	—3.39
$i =$ 37.30	30	63.18	65.51	—2.33
»	45	73.40	75.29	—1.49
»	60	80.30	81.30	—1
»	75	85.33	86.2	—0.29
$\omega =$ 80	15	52.45	57.3	—4.18
$i =$ 40	30	71	73.16	—2.16
»	45	79.4	80.9	—1.5
»	60	83.12	84.16	—1.4
»	75	86.39	87.20	—0.41
$\omega =$ 90	15	85.28	90	—4.32
$i =$ 45	30	87.27	90	—2.33
»	45	88.40	90	—1.20
»	60	89.24	90	—0.36
»	75	89.30	90	—0.30
$\omega =$ 100	15	62.5	57.3	+5.2
$i =$ 50	30	76.42	73.16	+3.26
»	45	82.6	80.9	+1.57
»	60	85.22	84.16	+1.6
»	75	87.55	87.20	+0.35
$\omega =$ 105	15	51.15	46	+5.15
$i =$ 52.30	30	70.34	65.51	+4.43
»	45	78.32	75.29	+3.3
»	60	83.20	81.30	+1.50
»	75	86.44	86.2	+0.42

	γ	C (trouvé).	C (calculé).	Différence.
$\omega = 110$	15°	41°.55′	38°.5′	+3°.50′
$i = 55$	30	62.55	59.21	+3.34
»	45	73.57	71.7	+2.50
»	60	80.24	78.50	+1.34
»	75	85.24	84.45	+0.29
$\omega = 115$	15	35.37	32.23	+3.14
$i = 57.30$	30	57	53.48	+3.12
»	45	69.30	67.5	+2.25
»	60	78.6	76.17	+1.49
»	75	84.18	83.32	+0.46
$\omega = 120$	15	30.18	28.11	+2.7
$i = 60$	30	51.45	49.6	+2.39
»	45	65.18	63.26	+1.52
»	60	74.52	73.54	+0.58
»	75	83.8	82.22	+0.46
$\omega = 135$	15	22	20.45	+1.15
$i = 67.30$	30	40.48	39.14	+1.34
»	45	56.32	54.44	+1.48
»	60	69.9	67.48	+1.21
»	75	79.51	79.16	+0.35
$\omega = 150$	15	18	17.12	+0.48
$i = 75$	30	34.17	33.42	+0.35
»	45	49.50	49.6	+0.44
»	60	64.10	63.26	+0.44
»	75	77.37	76.56	+0.41

Malgré quelques erreurs d'observation, qu'il m'eût été possible d'éviter avec un appareil mieux approprié, la comparaison de la valeur trouvée à la valeur calculée conduit à cette conséquence : que le noir de fumée lui-même est doué d'un faible pouvoir réflecteur, et que la lumière diffusée y est toujours mélangée à une petite proportion de lumière réfléchie spéculairement par les aspérités de la surface.

Remarquons, en effet, que la différence entre la valeur

de C, déduite de l'observation, et celle calculée par la formule (2), est d'abord négative et augmente avec l'angle ω, pour devenir ensuite positive quand ω est supérieur à 90 degrés. Cette différence positive se maintient assez élevée tant que l'angle ω est inférieur à 115°, et elle décroît après régulièrement. D'un autre côté, pour une valeur constante de ω, c'est-à-dire quand la réflexion spéculaire a lieu sous une incidence constante égale à $\frac{\omega}{2}$, cette différence, qui est nulle quand $\gamma = 0^\circ$, croît avec γ jusqu'à une certaine limite, passe par un maximum, et redevient nulle lorsque $\gamma = 90^\circ$.

La lumière réfléchie par le noir de fumée agit à la fois par son intensité et par l'orientation de son plan de polarisation pour modifier la valeur de l'angle C, qui détermine le plan de polarisation du rayon diffusé. Pour discuter cette double influence, il eût été préférable d'adopter une autre notation et de remplacer les angles C et γ par leurs compléments, qui représentent alors les angles que font les plans de polarisation de la lumière diffusée et de la lumière incidente avec le plan de réflexion, qui est aussi en même temps le plan de diffusion. Mais, pour ne rien changer aux tableaux déjà établis, je me contenterai provisoirement de cette observation et je continuerai à employer la même notation.

Si l'on admet que la réflexion de la lumière polarisée s'opère sur les aspérités du noir de fumée suivant les mêmes lois que sur une surface vitreuse polie, l'intensité de la lumière réfléchie sous une incidence déterminée par la valeur $i = \frac{\omega}{2}$ sera représentée par la formule

$$\frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)}\sin^2\gamma + \frac{\operatorname{tang}^2(i-r)}{\operatorname{tang}^2(i+r)}\cos^2\gamma.$$

On ne connaît pas, il est vrai, l'indice de réfraction du

noir de fumée, mais on peut le déduire approximativement de l'angle de polarisation maximum. Le noir de fumée déposé par la vapeur d'essence de térébenthine, dans un tube de porcelaine verni et chauffé au rouge, se détache en lamelles brillantes qui reproduisent le poli de l'émail et permettent de mesurer l'angle de polarisation maximum. Le charbon de bois présente aussi des cassures fraîches assez brillantes qui peuvent servir à la même détermination. La moyenne des résultats obtenus donne un angle d'environ 57°30′, ce qui conduit à admettre pour l'indice de réfraction une valeur moyenne de 1,57.

Cherchons maintenant à reconnaître comment varie le rapport de l'intensité de la lumière réfléchie exprimée par la formule précédente à l'intensité de la lumière diffusée, représentée par le numérateur de la formule (1); le dénominateur qui affecte cette intensité disparaît dans la valeur du rapport, car il modifie à la fois et de la même manière les intensités des deux lumières; en le désignant par R, on aura

$$R = \frac{a^2 \sin^2 \gamma + b^2 \cos^2 \gamma}{K(1 - \sin^2 2i \cos^2 \gamma)}.$$

a^2 et b^2 représentent les intensités du rayon réfléchi préalablement polarisé dans le plan d'incidence et dans un plan perpendiculaire. Le numérateur de ce rapport peut se mettre sous la forme $(a^2 - b^2) \sin^2 \gamma + b^2$. Comme on a toujours, quelle que soit l'incidence, $a^2 - b^2 > 0$, on voit que le numérateur croît d'une manière continue de $\gamma = 0°$ à $\gamma = 90°$, pour une valeur déterminée de i; il en est de même du dénominateur : le rapport lui-même doit donc croître ou décroître d'une manière continue, pour une valeur déterminée de l'incidence, de $\gamma = 0°$ à $\gamma = 90°$. Si l'on fait $\gamma = 0°$, il devient $R' = \frac{b^2}{K \cos^2 2i}$; pour $\gamma = 90°$, il se réduit à $R'' = \frac{a^2}{K}$.

R sera donc croissant ou décroissant suivant que la différence

$$R' - R'' = \frac{b^2 - a^2 \cos^2 2i}{K \cos^2 2i}$$

sera négative ou positive. En exprimant a^2 et b^2 en fonction de l'angle i et de l'indice de réfraction, le numérateur de cette différence peut se mettre sous la forme

$$4 (n^2 - 1)^2 \sin^2 i \cos i \left(\cos i - \sqrt{n^2 - \sin^2 i}\right) \left(\sin^4 i - \cos^3 i \sqrt{n^2 - \sin^2 i}\right).$$

i variant de 0 à 90 degrés et n étant > 1, on voit que le signe de cette expression dépend de celui du dernier facteur : elle sera positive ou négative suivant que ce facteur sera lui-même négatif ou positif. La valeur de i, à partir de laquelle ce facteur change de signe, est déterminée par l'équation suivante :

$$\sin^4 i = \cos^3 i \sqrt{n^2 - \sin^2 i};$$

en posant $\sin^2 i = x$, elle devient

$$(3) \quad (n^2 + 3) x^3 - 3 (n^2 + 1) x^2 + (3 n^2 + 1) x - n^2 = 0.$$

Si l'on pose $n = 1,57$, valeur approximative de l'indice de réfraction déduite de l'angle de polarisation maximum du noir de fumée, cette équation a une racine réelle positive < 1, et dont la valeur approchée est

$$x = 0,59437,$$

d'où

$$i = 50^\circ 26' 5'', \quad \omega = 100^\circ 52' 10''.$$

En différentiant la valeur de R par rapport à γ considérée comme seule variable, on est conduit à la même équation, et l'on reconnaît aisément, d'une autre manière, qu'elle détermine pour x une valeur minimum.

Il en résulte que l'influence de la réflexion diminue lorsque γ varie de 0 à 90 degrés, tant que l'angle ω est

inférieur à 100 degrés, et qu'elle augmente, au contraire, si ω est supérieur à 100 degrés.

L'écart observé entre la valeur de l'angle C que détermine l'expérience et celle qu'on déduit de la formule théorique dépend bien plus de l'orientation du plan de polarisation du rayon réfléchi que de son intensité et, par conséquent, de la valeur de l'angle que font entre eux les plans de polarisation du rayon réfléchi et du rayon diffusé. Représentons par A le complément de l'angle γ, et par A″ celui de l'angle C.

Les angles A′ et A″ que font les plans de polarisation du rayon réfléchi et du rayon diffusé, avec le plan de réflexion, seront donnés par les deux équations

$$\text{tang}\, A'' = \cos 2i\, \text{tang}\, A, \quad \text{tang}\, A' = \text{tang}\, A\, \frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)}.$$

La première de ces deux équations n'est autre que l'équation (2), dans laquelle γ est remplacé par $90° - A$, ω par $2i$, et C par $90° - A''$; la seconde est la formule connue de Fresnel.

Observons d'abord que, si l'on pose $i = 45°$, on a $A'' = A$. Le plan de polarisation du rayon diffusé se confond alors avec le plan d'incidence. En supposant $i > 45°$, A″ change de signe; le plan de polarisation du rayon diffusé passe de l'autre côté du plan d'incidence, tandis que l'angle A′ se compte encore du même côté, et ne change de signe que lorsque l'on a $i + r > 90°$, c'est-à-dire $i > 57°30'$; on doit donc trouver une valeur de i intermédiaire entre 45 degrés et $57°30'$, pour laquelle les angles A′ et A″ sont égaux et de signe contraire; en exprimant cette condition au moyen des équations précédentes, on retombe sur l'équation (3) et, par suite, sur la même valeur de l'angle i qui détermine le minimum du rapport entre l'intensité du rayon réfléchi et celle du rayon diffusé.

Appelons θ l'angle que font entre eux les plans de pola-

risation de ces deux rayons, on aura

$$\theta = A' - A'',$$

$$\tang\theta = \frac{\tang A' - \tang A''}{1 + \tang A' \tang A''} = \frac{\tang A [\cos(i+r) - \cos 2i \cos(i-r)]}{\tang^2 A \cos 2i \cos(1+r) + \cos(i-r)}.$$

Posons

$$\cos(i+r) - \cos 2i \cos(i-r) = a, \quad \cos 2i \cos(1+r) = b, \quad \cos(i-r) = c,$$

il vient

$$\tang\theta = \frac{a \tang A}{c + b \tang^2 A}.$$

Quand on donne à l'angle A les valeurs extrêmes o et 90 degrés, l'angle θ est nul et doit passer par un maximum pour une valeur intermédiaire de A. On obtient cette valeur en prenant la dérivée de tang θ par rapport à tang A considérée comme seule variable; on a

$$\frac{d \tang\theta}{d \tang A} = \frac{a\,(c - b \tang^2 A)}{(c + b \tang^2 A)^2}.$$

Cette dérivée s'annule quand on pose

$$\tang^2 A = \frac{c}{b} = \frac{\cos(i+r)}{\cos 2i \cos(i+r)}.$$

On en déduit la valeur de A ou de son complément γ qui, pour une valeur déterminée de i, rend θ maximum. Toutefois, remarquons que le premier membre de cette expression est essentiellement positif, et que le second membre doit l'être aussi, ce qui exige que i soit inférieur à 45 degrés ou supérieur à l'angle de polarisation maximum. Pour l'une ou l'autre de ces deux valeurs de i, tangA devient infinie, et il en est de même de tang θ, c'est-à-dire que pour ces deux valeurs limites la valeur de A qui rend θ maximum est égale à 90 degrés et θ est alors un angle droit.

Lorsque l'angle i a une valeur intermédiaire entre 45 degrés et 57°30', la valeur de tang² A qui détermine le

maximum doit être prise en signe contraire, soit égale à $-\frac{b}{c}$. Mais la valeur de A qu'on détermine ainsi ne donne pas le véritable maximum analytique de θ, lequel est alors égal à 180 degrés; c'est tout simplement la valeur qui annule le dénominateur de $\tan\theta$ et la rend infinie; d'où l'on conclut qu'à une valeur de i comprise entre ces deux limites et pour laquelle les plans de polarisation du rayon réfléchi et du rayon diffusé sont situés de part et d'autre du plan d'incidence correspond toujours une valeur de A qui rend ces deux plans perpendiculaires l'un à l'autre : il en résulte que c'est lorsque ω est compris entre 90 et 115 degrés que la réflexion détermine le plus grand écart entre la valeur théorique de l'angle C ou de son complément A″ et celle que donne l'expérience.

Pour rendre plus évidente cette conséquence, j'ai calculé au moyen de l'équation précédente, et en supposant toujours l'indice du noir de fumée égal à 1,57, les valeurs de A ou de son complément γ, qui rendent θ maximum absolu ou relatif. J'en ai conclu les valeurs correspondantes de A′ et de A″, et de leur différence algébrique θ. J'inscris ici les nombres correspondant aux diverses incidences pour lesquelles j'ai obtenu les résultats du tableau précédent.

ω	i	γ	A′	A″	θ
30°	15°	41°.39′.48″	45°.46′.35″	44°.13′.25″	1°.33′.10″
45	22.30′	37.08.35	46.58.10	33.01.50	3.56.20
60	30	30.09.21	49.17.04	40.42.56	8.34.08
75	37.30	20.00.20	54.35.29	35.24.31	19.10.58
80	40	15.39.56	58.14.03	31.45.57	26.28.06
90	45	0	90	0	90
100	50	10.33.57	47.02.51	42.57.09	90
105	52.30	13.24.07	29.24.49	60.35.11	90
110	55	8.38.33	23.57.37	66.02.23	90
115	57.30	0	0	90	90
120	60	10.25.54	20.12.36	69.47.08	49.34.32
135	67.30	23.46.50	31.55.48	58.04.12	26.08.04
150	75	33.03	36.55.03	53.04.57	16.09.54

La comparaison de ce tableau avec les déterminations expérimentales du tableau précédent justifie bien l'écart observé entre la valeur trouvée et la valeur calculée de l'angle C. Lorsque i est $< 45°$, la différence $A' - A''$ est positive et d'abord très-faible. La réflexion agit pour éloigner le plan de polarisation du rayon diffusé du plan d'incidence et, par conséquent, pour diminuer l'angle C : c'est en effet ce qu'indique l'expérience. Lorsqu'on a $i > 45°$, la réflexion tend au contraire à rapprocher du plan d'incidence le plan de polarisation du rayon diffusé et, par suite, à augmenter l'angle C, ce qui est encore conforme aux résultats de l'observation. Le tableau précédent montre que le maximum de θ correspond à des valeurs de γ d'autant plus grandes que l'angle i est plus petit ou plus grand et, malgré les erreurs d'observation inhérentes à la méthode employée pour déterminer le plan de polarisation, et celles qui tiennent à l'imperfection de mon appareil, les épreuves expérimentales mettent en évidence cette particularité.

Dans le cas spécial où l'on a $\omega = 90°$, $\gamma = 0°$, l'intensité de la lumière diffusée doit être nulle; c'est ce qu'on observe en effet avec le noir de fumée : il ne donne alors que des traces à peine appréciables de lumière polarisée et présente une teinte blanc jaunâtre, due à la fluorescence, qui indique une absorption relativement plus grande des rayons violets. Le pouvoir réflecteur du noir dépend beaucoup de son mode de préparation; le noir ordinaire délayé dans l'alcool et déposé en couche mince sur une surface plane, après un lavage préalable dans l'éther, qui lui enlève des matières goudronneuses et fluorescentes, possède un pouvoir réflecteur plus grand que celui que dépose sur une surface métallique la flamme du gaz de l'éclairage. Ce dernier lui-même perd peu à peu une partie de son faible pouvoir réfléchissant, par l'évaporation de quelques traces de matières huileuses auxquelles il est mélangé. On accé-

lère cette évaporation en plaçant la surface enfumée dans le vide pneumatique, en présence de l'acide sulfurique concentré : après quarante-huit heures, le noir conserve encore un très-faible pouvoir réflecteur qui reste constant.

Pour vérifier la formule (1), qui exprime l'intensité du rayon diffusé, j'ai fait sur le noir de fumée quelques déterminations photométriques à l'aide de l'appareil décrit plus haut. Les sections principales des deux nicols N et N' qui reçoivent la lumière de comparaison étant en coïncidence, et l'axe du photomètre dirigé horizontalement vers le centre du cercle d'illumination que produit le faisceau incident, on place la section principale du nicol N'' perpendiculairement au plan de polarisation de la lumière diffusée, et l'on établit l'égalité des lumières en prenant les précautions indiquées précédemment; tournons ensuite le nicol N'' de 90 degrés, la lumière diffusée s'éteindra, et, pour rétablir l'égalité des lumières, il faudra dévier le nicol mobile N d'un angle β.

Supposons d'abord que la ligne de visée ne change pas, c'est-à-dre que l'angle ω reste constant et que γ seul varie. Désignons par f la proportion de lumière neutre mélangée à la lumière diffusée.

L'intensité de la lumière polarisée est représentée par $\frac{K \sin^2\alpha}{\sin(\varphi+\omega)}$; mais, comme le dénominateur constant $\sin(\varphi+\omega)$ affecte à la fois la lumière neutre et la lumière polarisée, on aura pour deux valeurs distinctes de γ

$$\frac{f+K\sin^2\alpha}{f}=\frac{1}{\cos^2\beta},\quad \frac{f+K\sin^2\alpha'}{f}=\frac{1}{\cos^2\beta'}.$$

En éliminant f entre ces deux relations, on en déduit

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\alpha'}=\frac{\sqrt{1-\sin^8\omega\cos^2\gamma}}{\sqrt{1-\sin^2\omega\cos^2\gamma'}}=\frac{\tang\beta}{\tang\beta'}.$$

Je transcris, dans le tableau suivant, les observations

faites, en prenant successivement ω égal à 45, 60 et 70 degrés.

$\omega = 45°$.

			Trouvé.	Calculé.
$\gamma = 0°$	$\beta = 68°.58'$	$\tan\beta = 2,600$		
30	$\beta' = 71.26$	$\tan\beta' = 2,977$	$\frac{\tan\beta}{\tan\beta'} = 0,87$	0,895
45	$\beta'' = 72.50$	$\tan\beta'' = 3,237$	$\frac{\tan\beta}{\tan\beta''} = 0,80$	0,816
60	$\beta''' = 74.38$	$\tan\beta''' = 3,638$	$\frac{\tan\beta}{\tan\beta'''} = 0,71$	0,755
90	$\beta^{\text{IV}} = 75.28$	$\tan\beta^{\text{IV}} = 3,857$	$\frac{\tan\beta}{\tan\beta^{\text{IV}}} = 0,67$	0,707

$\omega = 60°$.

$\gamma = 0$	$\beta = 63.\ 3$	$\tan\beta = 1,967$		
30	$\beta' = 68.52$	$\tan\beta' = 2,587$	$\frac{\tan\beta}{\tan\beta'} = 0,76$	0,756
45	$\beta'' = 71.26$	$\tan\beta'' = 2,977$	$\frac{\tan\beta}{\tan\beta''} = 0,66$	0,632
60	$\beta''' = 73.35$	$\tan\beta''' = 3,394$	$\frac{\tan\beta}{\tan\beta'''} = 0,58$	0,555
90	$\beta^{\text{IV}} = 75.28$	$\tan\beta^{\text{IV}} = 3,857$	$\frac{\tan\beta}{\tan\beta^{\text{IV}}} = 0,51$	0, 50

$\omega = 70°$.

$\gamma = 0$	$\beta = 51.\ 8$	$\tan\beta = 1,241$		
30	$\beta' = 66.23$	$\tan\beta' = 2,287$	$\frac{\tan\beta}{\tan\beta'} = 0,54$	0,588
45	$\beta'' = 69.12$	$\tan\beta'' = 2,623$	$\frac{\tan\beta}{\tan\beta''} = 0,47$	0,457
60	$\beta''' = 74.\ 8$	$\tan\beta''' = 3,518$	$\frac{\tan\beta}{\tan\beta'''} = 0,35$	0,387
90	$\beta^{\text{IV}} = 75.28$	$\tan\beta^{\text{IV}} = 3,857$	$\frac{\tan\beta}{\tan\beta^{\text{IV}}} = 0,32$	0, 34

Les valeurs de β inscrites dans ce tableau représentent les moyennes d'un grand nombre d'observations, parmi lesquelles j'ai écarté les plus discordantes. Celle de β^{IV}, correspondant à la valeur $\gamma = 90°$, est la même pour les

trois séries. C'est la valeur moyenne obtenue dans les trois groupes d'observations. Il faut observer, en effet, que lorsque $\gamma = 90^\circ$, l'intensité de la lumière diffusée prend une valeur maximum, représentée par le coefficient de diffusion K; on en déduit l'égalité suivante :

$$\frac{K}{f} = \text{tang}^2 \beta^{\text{IV}},$$

c'est-à-dire que l'angle β^{IV} est indépendant de ω : l'observation prouve qu'il en est bien ainsi, car les diverses valeurs de cet angle pour chaque série diffèrent autant entre elles que d'une série à la suivante.

Indépendamment du défaut de précision inhérent aux mesures photométriques, car l'œil ne juge bien de l'égalité des lumières que lorsque leur intensité reste comprise entre certaines limites, ce mode de vérification entraîne à des écarts qui tiennent à la variation rapide de la tangente, lorsque l'angle β dépasse 45 degrés. J'ai essayé une autre épreuve photométrique, en opérant de la manière suivante.

L'égalité des lumières étant établie pour $\gamma = 90^\circ$, on tourne le polariseur de 90 degrés, et alors $\gamma = 0$. L'intensité de la lumière diffusée, qui était d'abord représentée par le coefficient K, est réduite à $K \cos^2 \omega$, et, pour rétablir l'égalité photométrique, il faut dévier le nicol mobile N d'un angle δ; on aura alors pour deux valeurs distinctes de ω, en désignant toujours par f la proportion de lumière neutre mélangée à la lumière diffusée,

$$\frac{f + K \cos^2 \omega}{f + K} = \cos^2 \delta, \quad \frac{f + K \cos^2 \omega'}{f + K} = \cos^2 \delta',$$

d'ou l'on déduit l'égalité suivante :

$$\frac{\sin \omega}{\sin \omega'} = \frac{\sin \delta}{\sin \delta'}.$$

Voici les valeurs de δ correspondant à trois valeurs

distinctes de ω; elles représentent les moyennes de plus de vingt observations assez concordantes :

$$\omega = 45^{\circ} \qquad \delta = 42^{\circ}.57' \qquad \sin\delta = 0,68136$$
$$\omega = 60 \qquad \delta' = 54.56 \qquad \sin\delta' = 0,81848$$
$$\omega = 70 \qquad \delta'' = 62.14 \qquad \sin\delta'' = 0,88485$$

on en tire

$$\frac{\sin\delta}{\sin\delta'} = 0,832\ldots \quad \text{Calculé. } 0,821, \qquad \frac{\sin\delta}{\sin\delta''} = 0,77\ldots \quad \text{Calculé. } 0,752.$$

Ces résultats sont assez approchés pour justifier la théorie de la diffusion que je viens d'exposer.

Pour compléter l'identité des phénomènes de diffusion lumineuse que nous offrent les corps opaques et les corps transparents, illuminons le noir de fumée avec un faisceau de lumière naturelle; la vibration incidente sera représentée par le cercle enveloppe des ellipses à orientation variable qui composent le mouvement de la particule éthérée dans la lumière naturelle, et le mouvement de l'éther sur le rayon diffusé n'étant autre chose que la projection de ce cercle, ce rayon devra contenir une quantité de lumière polarisée proportionnelle à $\sin^2\omega$: elle sera maximum quand on vise la surface illuminée dans une direction normale au rayon incident. Le plan de polarisation sera déterminé par l'axe du faisceau incident et la ligne de visée : c'est ce que l'expérience vérifie en opérant comme je l'ai indiqué plus haut pour les corps transparents. Ce résultat est encore une confirmation de l'hypothèse de Fresnel sur la direction du mouvement vibratoire dans un rayon polarisé. L'inclinaison du rayon incident sur la surface enfumée n'exerce aucune influence sur le phénomène, et il rencontre cette surface sous une incidence presque rasante, que l'on retrouve toujours dans une direction normale au faisceau le maximum de lumière polarisée.

Les corps mats opaques, noirs ou colorés, se comportent à la manière du noir de fumée ; mais la diffusion proprement dite y est toujours compliquée du phénomène de la réflexion diffuse, et bien souvent l'influence de la réflexion est prépondérante. Les corps véritablement noirs, comme le charbon très-divisé, sont beaucoup moins nombreux qu'on ne serait porté à le croire ; certains précipités chimiques, qui paraissent noirs au moment de leur formation, apparaissent avec une couleur propre bien tranchée, lorsqu'ils sont étalés en couche mince sur le plâtre et desséchés. C'est ainsi que le sulfure et le phosphure de cuivre sont vert brun, les sulfures de plomb et d'argent d'un gris bleuâtre, etc. Parmi ceux qu'on peut considérer comme vraiment noirs et diffusant par conséquent une lumière sensiblement blanche, je ne trouve que le noir d'aniline lorsqu'il a été bien lavé à l'alcool et l'éther qui lui enlèvent une matière colorante violet foncé, le sulfure de mercure obtenu en précipitant le bichlorure de mercure par l'hydrogène sulfuré, l'oxyde noir d'urane, le bioxyde de cuivre obtenu par calcination de l'azotate, le noir de platine, le fer réduit par l'hydrogène, l'arsenic porphyrisé lorsqu'il s'est oxydé au contact de l'air.

Si l'on détermine l'azimut de polarisation du rayon diffusé par ces divers corps, en opérant comme avec le noir de fumée par la méthode du biquartz, on reconnaît que l'angle C est bien inférieur à la valeur C' calculée par la formule (2), que donnent les lois de la diffusion proprement dite, tant que l'angle ω est inférieur à 90 degrés. La différence diminue quand γ augmente à partir d'une valeur inférieure à 30 degrés, et l'on en tire les mêmes conclusions que pour le noir de fumée relativement à l'influence de la réflexion. Je transcris ici quelques-unes des nombreuses déterminations que j'ai faites.

($\omega = 45°$) $i = 22° 30'$	($\gamma = 30°$) $c =$	Différ. $c' - c$	($\gamma = 45°$) $c =$	Différ. $c' - c$	($\gamma = 60°$) $c =$	Différ. $c' - c$
	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′
Bleu de Prusse......	37.16	1.58	52.10	2.35	65.49	1.59
Sulfure de cuivre...	36.21	2.53	52	2.45	65.43	2.05
Phosphure de cuivre.	35.06	4.08	52.12	2.33	66	1.48
Verre noir dépoli...	36.12	3.02	52.17	2,28	66.09	1.39
Noir d'aniline......	34.30	4.44	50,21	4.24	64.16	3.32
Sulfure de mercure.	34.45	4.29	50.15	4.30	64.27	3.21
Oxyde de cuivre....	33.20	5.54	49.52	4.53	64.12	3.36

($\omega = 60°$) $i = 30°$	($\gamma = 30°$) $c =$	Différ. $c - c$	($\gamma = 45°$) $c =$	Différ. $c' - c$	($\gamma = 60°$) $c =$	Différ. $c' - c$
	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′	° ′
Bleu de Prusse......	44.03	5.04	59.08	4.18	71.10	2.44
Sulfure de cuivre...	42.36	6.31	59.30	3.56	71.08	1.46
Phosphure de cuivre.	39.19	9.48	57.24	6.02	71.06	2.48
Verre noir dépoli...	41.06	8.01	57.48	5.38	70,26	3.28
Noir d'aniline......	40	9.07	56.18	7.08	67.40	6.14
Sulfure de mercure.	40.19	8.48	56	7.26	69.16	4.38
Oxyde de cuivre....	36.55	12.12	54.27	8.59	67.56	5.58

Les valeurs relatives au verre noir dépoli inscrites dans le tableau précédent sont supérieures à celles que donne la face polie, lesquelles d'ailleurs satisfont assez bien à la formule de Fresnel, en y supposant l'indice de réfraction égal à 1,53; elles restent supérieures, même lorsque la face dépolie se présente au rayon sous l'incidence spéculaire, ce qui prouve bien l'influence de la diffusion.

L'intervention des rayons réfléchis dans le phénomène de la diffusion lumineuse des surfaces mates s'apprécie plus nettement encore, lorsqu'on observe la surface illuminée, dans une direction normale au rayon incident, c'est-à-dire quand $\omega = 90°$. Si, en même temps, $\gamma = 0$, l'intensité de la lumière diffusée devient nulle, et le polariscope ne doit accuser aucune trace de lumière polarisée. Pour des valeurs de γ différentes de zéro, le plan de polarisation de la lumière diffusée doit rester horizontal, et c'est le résultat qu'on obtient avec le noir de fumée : avec tous les autres corps, le plan de polarisation varie avec γ,

et, quand cet angle est nul, il reste encore une forte proportion de lumière polarisée due à la réflexion. Il ne s'agit pas ici, bien entendu, de la réflexion spéculaire qui s'opère sur une surface polie, considérée comme une surface géométrique, mais d'une réflexion régulière sur les facettes que présentent les aspérités superficielles et qui sont normales à la bissectrice de l'angle formé par le rayon incident et le rayon diffusé. Je cite quelques valeurs de l'angle c, obtenues dans ce cas particulier pour lequel il devrait, sous l'influence seule de la diffusion, rester invariable et égal à 90 degrés.

$\omega = 90^\circ$, $i = 45^\circ$.

	$\gamma = 30^\circ$.	$\gamma = 45^\circ$.	$\gamma = 60^\circ$.
Noir de fumée.......	$c = 87^\circ.48'$	$c = 88^\circ.40'$	$c = 89^\circ.24''$
Phosphure de cuivre..	»	$= 85.10$	$= 87.15$
Sulfure de cuivre.....	$= 78.2$	$= 83.2$	$= 95.51$
Indigo..............	$= 71.58$	$= 80.54$	$= 85.5$
Bleu de Prusse......	$= 73.45$	$= 81.14$	$= 84.5$
Sulfure de mercure...	$= 68$	$= 78.32$	$= 83.23$
Verre noir mat......	$= 63.5$	$= 75$	$= 81.36$
Verre noir poli......	$= 60.10$	$= 71.54$	$= 79.24$
Noir d'aniline.......	$= 60.20$	$= 72.32$	$= 80$
Fer réduit..........	$= 58.8$	$= 71.54$	$= 79.57$
Oxyde de cuivre.....	$= 57.6$	$= 71.3$	$= 79.9$
Oxyde noir d'urane ..	$= 51.27$	$= 67.39$	$= 77.12$
Noir de platine......	$= 44.6$	$= 62.34$	$= 74.9$

Ces déterminations mettent bien en évidence l'influence de la réflexion et prouvent que, le noir de fumée excepté, la réflexion est le phénomène dominant pour la plupart des autres corps; la diffusion est encore assez énergique dans le phosphure et le sulfure de cuivre, comme cela résultait des nombres consignés dans les tableaux précédents.

J'ai inscrit au-dessous les unes des autres les valeurs de l'angle c obtenues avec un verre noir, dont une face était

polie avec beaucoup de soin, et l'autre au contraire doucie avec de l'émeri fin. La face doucie a toujours donné des nombres plus élevés que la face polie, même quand on l'inclinait sur le rayon incident de manière à recevoir dans le polariscope le rayon régulièrement réfléchi, auquel cas, cependant, les déviations sont un peu plus faibles que celles inscrites dans le tableau; mais, sauf ce cas particulier, les déviations observées ne changent pas de valeur, si l'on fait varier l'inclinaison de la surface sur le rayon, depuis l'incidence presque normale jusqu'à l'incidence presque rasante; cela prouve bien, pour le dire en passant, que les rayons diffusés par réflexion n'ont en général subi qu'une seule réflexion. Les valeurs de l'angle c obtenues avec le verre noir poli diffèrent bien peu de celles qu'on déduit de la formule de Fresnel, en supposant que l'indice de réfraction soit égal à 1,57; elle donne en effet, pour les valeurs respectives 30, 45, 60 degrés de l'angle γ, les angles de $60°17'$, $71°46'$ et $79°15'$, qui ne diffèrent que de quelques minutes de ceux que l'expérience a fournis. Il faut en conclure que sur le verre noir poli la diffusion proprement dite est extrêmement faible, comparée à l'intensité du rayon réfléchi. Il n'en est pas de même pour le verre dépoli; la diffusion, dans le cas particulier que j'examine, polarise le rayon diffusé dans le plan de réflexion, et doit augmenter la déviation du plan de polarisation de la lumière réfléchie comme l'indique l'expérience. Si la détermination du plan de polarisation du rayon diffusé par la méthode du biquartz était susceptible d'une plus grande précision, il serait facile, à l'aide des nombres précédents et en appliquant la règle de composition des vitesses, de calculer le rapport de l'intensité de la lumière réfléchie à celle de la lumière diffusée, pour différentes valeurs de γ, et d'en déduire le coefficient de diffusion du verre noir dépoli dont j'ai fait usage; mais la proportion de lumière diffusée par le verre noir est trop faible, et les nombres

obtenus n'ont pas assez de précision pour que j'aie pu faire utilement un pareil calcul.

Je ne quitterai pas ce cas particulier de la diffusion sans faire remarquer que le noir de fumée ayant un pouvoir réflecteur presque nul, lorsque $\gamma = 0°$, en même temps que $\omega = 90°$, il ne diffuse qu'une lnmière neutre très-faible, d'un blanc jaunâtre, due à la fluorescence. Si l'on fait varier γ, la proportion de lumière polarisée qui se mêle à la lumière neutre varie proportionnellement à $\sin^2\gamma$, et reste polarisée dans un plan horizontal. Il en résulte que si l'on illumine la surface enfumée, convenablement inclinée, avec un faisceau de rayons solaires polarisés dans un plan vertical, et que l'on vise cette surface normalement au faisceau dans un plan horizontal, on n'aperçoit qu'une très-faible illumination due à la fluorescence. En plaçant sur le trajet du faisceau polarisé un quartz perpendiculaire à l'axe, qui disperse les plans de polarisation, le noir de fumée s'illumine vivement avec une teinte colorée très-pure et tout à fait identique à celle que prendrait l'image extraordinaire éteinte d'un prisme biréfringent qui recevrait directement les rayons incidents polarisés. En visant le noir de fumée dans une direction verticale, il présente la teinte complémentaire et, dans toutes les directions inclinées intermédiaires, les diverses colorations que prendrait l'image extraordinaire du biprisme dont la section principale coïnciderait successivement avec ces diverses directions ; c'est-à-dire que dans ce cas la surface enfumée se comporte comme un liquide incolore illuminé, donne comme lui une illumination chromatique et fonctionne comme un véritable analyseur. En remplaçant le quartz perpendiculaire par un quartz parallèle dont la section principale est inclinée à 45 degrés sur le plan de polarisation des rayons incidents, on observe de même les deux teintes complémentaires et l'absence de coloration dans le plan de la section principale de la lame.

Cette expérience est plus décisive et plus concluante encore que les déterminations d'azimuts et d'intensités dont j'ai exposé les résultats, et qui ne comportent pas, les dernières surtout, un degré de précision suffisant pour établir avec autant de netteté la théorie de la diffusion que je viens d'analyser.

En visant la surface illuminée, normalement au rayon incident, on isole la lumière réfléchie de la lumière diffusée. Il est une autre direction critique qui permet d'isoler la lumière diffusée et de la séparer de la lumière réfléchie, c'est lorsque l'angle ω est double de l'angle de polarisation maximum de la substance sur laquelle on opère. Si, en même temps, $\gamma = 0$, c'est-à-dire si le plan de polarisation du rayon incident est perpendiculaire au plan d'incidence, l'œil ne reçoit que la lumière diffusée. Cela suppose, il est vrai, que la réflexion est essentiellement vitreuse, ou que, du moins, la substance n'a qu'un très-faible coefficient d'ellipticité. En admettant que le corps soumis à l'observation fût privé de pouvoir diffusif proprement dit, et que la diffusion fût uniquement due à la réflexion, la lumière diffusée dans cette direction serait neutre et proviendrait exclusivement de la fluorescence. Pour réaliser cette expérience, il faut connaître d'avance avec précision l'angle de polarisation complète du corps dont on étudie la diffusion, et cette condition est rarement remplie; mais on peut, en laissant vertical le plan de polarisation du rayon incident, faire varier graduellement ω entre certaines limites et reconnaître s'il est une direction particulière pour laquelle le rayon diffusé ne donne aucune trace de lumière polarisée. Or j'ai pu vérifier qu'il n'en est jamais ainsi, et que tous les corps noirs ou colorés à surface mate possèdent à divers degrés une diffusion proprement dite. Le verre blanc ou noir dépoli comporte des expériences précises, parce que l'on mesure avec une approximation suffisante son angle de polarisation. J'ai soumis à l'expérience un verre

noir, dont j'ai parlé, et dont l'angle de polarisation complète, déterminé directement avec la lumière solaire, était de $57°30'$. En prenant $\omega = 115°$ et faisant varier γ, on constatait que la face polie réfléchissait toujours de la lumière polarisée dans un plan horizontal. La face dépolie, au contraire, a donné les nombres suivants, en regard desquels je mets la valeur de l'angle c calculée par la formule de la diffusion.

$\omega = 115°, \quad i = 57°.30'.$

γ	c trouvé.	c calculé.	Différences.
15°	55°.24'	32°.23'	23°.1'
30	79.45	53.48	25.57
45	84.51	67.5	17.46
60	87.8	76.17	10.51
75	88.42	83.32	5.10

Pour $\gamma = 0$, la face dépolie donnait encore une forte proportion de lumière polarisée.

Je n'insiste pas davantage sur ces particularités de la diffusion, dont on ne saurait tirer parti qu'à la condition d'une étude préalable de la réflexion spéculaire pour les divers corps dont on veut analyser la diffusion lorsque leur surface est privée de poli. Les essais dont je viens de donner les résultats ont principalement pour but de définir les caractères essentiels de la diffusion lumineuse et d'établir qu'elle constitue un phénomène complexe dans lequel interviennent à la fois : 1° la diffusion proprement dite, régie par les mêmes lois que la diffusion intérieure ou illumination des corps transparents; 2° la réflexion régulière sur les aspérités de la surface; 3° la fluorescence.

LUTTE POUR L'EXISTENCE ENTRE LES MOLÉCULES;

PAR M. LE PROFESSEUR PFAUNDLER.

L'auteur a publié sous ce titre, dans le volume jubilaire de Poggendorff, une dissertation montrant que la manière dont se comportent les solutions sursaturées, l'explosion spontanée de plusieurs préparations, la croissance des cristaux, la cristallisation de corps amorphes : axes d'acier, pierres, s'expliquent, d'une manière approximative, par la concurrence des molécules.

I. — *Les solutions sursaturées* (*ainsi que les corps surfondus*).

Si l'on refroidit une solution saturée, la température moyenne des molécules diminue. Elle tombera donc, pour quelques-unes d'entre elles, plus bas que la limite au-dessous de laquelle est possible un arrangement cristallisé des molécules; comme il faut cependant pour cela un certain concours favorable des molécules, il se pourra qu'un temps assez considérable s'écoule avant que ledit concours s'effectue. Ce temps sera d'autant plus long au centre qu'il s'y trouvera moins de molécules ayant dépassé cette limite de basse température, c'est-à-dire que la solution sera moins refroidie ou sursaturée. Il y aura, de plus, nécessairement l'influence de la vitesse des molécules, dépendant de la masse : c'est pourquoi, en général, les combinaisons compliquées forment plus aisément des solutions sursaturées que de plus simples (par exemple les sels hydratés ou doubles plutôt que les anhydres). Par exemple, pour que le premier cristal de sel de Glauber puisse se former, il faut, en tout cas, que les molécules partiellement désagrégées dans la solution se rencontrent de telle sorte que plusieurs d'entre elles forment d'abord d'elles-mêmes la combinaison $Na^2SO^4, 10H^2O$, et ensuite qu'avec cette force vive et cet arrangement, bref avec toutes les

conditions favorables, elles se rencontrent de manière qu'une molécule de cristal puisse naître et se maintenir. Il faut ajouter qu'une molécule de cristal peut se composer de plusieurs molécules chimiques.

Quand une fois il s'est ainsi formé une molécule de cristal, il est facile de montrer qu'on aura beaucoup plus de peine à la désagréger par des chocs qu'on n'en a eu pour la faire naître; car, si la température moyenne des molécules était au-dessous de celle où précisément la solution serait saturée, cela signifierait que le nombre des molécules favorables à la formation des cristaux est plus grand que celui des molécules défavorables. Il faudra donc que la cristallisation avance jusqu'à la formation de l'équilibre, et cela d'autant plus rapidement que le nombre de molécules favorables sera plus fort que celui des défavorables et qu'en outre le mouvement (le retournement) des molécules sera plus prompt. Aussi les solutions visqueuses exigent un refroidissement plus grand, et leur cristallisation procède plus lentement que cela n'a lieu dans les solutions plus fluides.

Si ces vues sont exactes, il est évident qu'on ne peut rien dire de précis sur la température où les solutions sursaturées commencent à cristalliser spontanément. On ne peut citer que des moyennes déduites d'un grand nombre de cas particuliers, et ces moyennes dépendront elles-mêmes du nombre des cas observés, comme on peut s'en convaincre par la remarque suivante : supposons qu'à un certain degré de concentration et à une certaine température 1 litre de dissolution sursaturée, qui doit cristalliser, donne aussi souvent des échecs que des réussites dans une même journée, ou, en d'autres termes, que sur mille expériences il y en ait cinq cents qui donnent des cristallisations et cinq cents qui n'en donnent pas, et considérons deux expériences simultanées A et B. *A priori*, les quatre cas suivants offriront le même degré de probabilité :

1er cas. — A cristallise, B cristallise;
2e cas. — A cristallise, B ne cristallise pas;
3e cas. — A ne cristallise pas, B cristallise;
4e cas. — A ne cristallise pas, B ne cristallise pas.

Si donc les deux liquides étaient contenus dans le même vase, trois cas se termineraient par la cristallisation, un seul par la non-cristallisation.

Les deux liquides réunis n'ont donc que $\frac{1}{4}$ de probabilité de ne pas cristalliser, tandis qu'un seul a cette probabilité égale à $\frac{1}{2}$.

Pour trois liquides, on verra de même que la cristallisation s'effectuerait 7 fois sur 8 et la non-cristallisation 1 fois sur 8.

En général, si t est le temps moyen nécessaire pour que la cristallisation commence, la probabilité qu'une certaine quantité de solution sursaturée cristallise dans l'unité de temps sera $\frac{1}{t}$; une quantité n fois plus grande aura la probabilité $\left(\frac{t-1}{t}\right)^n$ de rester sursaturée et la probabilité $t - \left(\frac{t-1}{t}\right)^n$ de cristalliser. Mais, puisque le terme $\frac{t-1}{t}$ est une véritable fraction, on y voit que la probabilité de cristalliser croît avec la quantité de la substance et qu'au contraire les petites quantités ont une plus grande probabilité de rester sursaturées. La même chose a lieu pour la surfusion.

La manière dont se comportent des quantités très-petites, renfermées dans des tubes capillaires, n'aurait-elle pas un rapport avec ce qui précède?

II. — *Explosion spontanée de certaines préparations.*

Dans les explosions dont il s'agit ici, un système de molécules ou d'atomes passe d'un équilibre instable à un équilibre stable. La rupture est provoquée par une dissolution. En s'échauffant peu à peu, il y a un petit nombre de molécules qui possèdent déjà momentanément la température la plus élevée et qui, par conséquent, atteignent aussi les premières leur température de décomposition : leur explosion donne la chaleur aux autres, qui suivent de près. Or on ne peut jamais affirmer, sur-

tout quand il s'agit d'un liquide, que l'étendue des variations de température de chaque molécule individuelle, telle qu'on l'a observée pendant un certain temps, doit toujours être circonscrite dans les mêmes limites, tant que la température moyenne restera constante. Car, lors même que, dans une certaine masse de la substance et dans un certain temps, pas une explosion ne ferait dépasser un certain maximum de température, il n'en serait pas moins possible et même probable que, dans une masse plus grande ou dans un temps plus long, un maximum plus élevé fût dépassé.

Si un liquide explosible a été chauffé pendant une heure à une température déterminée, sans qu'il y ait explosion spontanée, il ne faut pas en conclure, en général, qu'à la même température du liquide l'explosion n'aura jamais lieu.

Il résulte aussi de ce qui précède qu'à vrai dire nous n'avons aucune garantie absolue contre l'explosion d'un liquide, attendu que nous ne pouvons jamais savoir si, pendant le temps d'épreuve, les collisions moléculaires les plus favorables à une explosion ont eu lieu réellement.

III. — *Cristallisation lente des corps amorphes.*

Il est reconnu que des corps amorphes, même à l'état solide, peuvent prendre insensiblement une structure cristalline, métamorphose favorisée par de fréquentes commotions. On attribue, comme on le sait, à cette circonstance, entre autres, la rupture des essieux d'acier.

Voici à peu près comment je me figure la marche de cette transformation : dans la masse amorphe, les molécules n'ont pas la position stable qu'elles reprennent après avoir été déplacées ; mais leur position est en général instable. Cette situation persisterait à l'état de repos absolu, en l'absence d'un état de dissolution pouvant permettre le déplacement.

Mais ce repos complet n'existe pas dans un corps qui renferme de la chaleur, dût-il ne pas recevoir d'ébranlement de l'extérieur; tandis que, dans le cristal, les vibrations que nous appelons *cha-*

leur doivent s'effectuer avec une certaine régularité, on ne peut appliquer la même hypothèse à la structure amorphe. Cette dernière n'en éprouvera que plus souvent des accumulations extraordinaires de forces vives sur une seule molécule, ce qui facilitera à celle-ci les moyens de quitter sa place, de se mouvoir, comme ferait une molécule liquide, dans des limites très-étroites, et de changer de position. Comme, dans ces déplacements, les positions stables ont plus de chances de persister que les positions instables, les premières doivent nécessairement l'emporter en nombre sur les secondes, c'est-à-dire que des molécules de plus en plus nombreuses doivent prendre la structure cristalline.

Ainsi se trouverait expliquée la cristallisation sans ébranlements extérieurs.

Si, en outre, se propagent à travers la masse des ébranlements ou des mouvements ondulatoires, ils donneront à certaines molécules les moyens d'atteindre les extrêmes de la force vive (température); cela renforcera le nombre de ces molécules et favorisera, par suite, la transformation.

Expliquons ceci par une image grossière.

Si l'on jette dans un vase plusieurs dés à jouer d'égale grandeur, de manière qu'ils s'entassent par hasard les uns sur les autres, quand le repos sera devenu absolu, cet entassement (l'état amorphe) se maintiendra. Secouons le vase et les dés se rangeront peu à peu, en prenant généralement des positions plus stables. La disposition régulière des dés correspondra alors à l'état de cristallisation.

Mais on voit que par là on peut avoir favorisé les fractures. Quand la disposition est régulière (cristalline), l'onde d'ébranlement peut aisément atteindre des plans limités par des couches de molécules qui sont attirées toutes avec la même force par les molécules de la couche voisine. Si deux molécules ainsi adhérentes sont séparées par la secousse, les autres sont séparées en même temps; par conséquent, toutes les couches sont fendues. Les choses se passent différemment dans la disposition irrégulière (amorphe). Les molécules sont dans des états dynamiques très-différents. Si deux d'entre elles sont séparées par un ébranle-

ment, deux molécules voisines éprouvent le même ébranlement. Ces molécules, sollicitées par des forces de direction différentes et irrégulièrement distribuées, peuvent être comparées à un feutre, plus difficile à déchirer qu'une couche de fibres rangées parallèlement.

Il n'est pas difficile d'appliquer ces idées à l'explication des métamorphoses lentes que subissent les minéraux. Les mélanges amorphes de minéraux ont pu, dans le cours de temps d'une durée indéfinie, prendre une structure cristalline. Si la transformation d'une barre d'acier amorphe en acier cristallisé est possible dans un court espace de temps, la production de minéraux cristallisés produits par des changements répartis sur des milliers d'années ne semble pas être une hypothèse qu'il faille rejeter *a priori*.

SUR L'ORIGINE DU NERF DANS LE FER PUDDLÉ;

Par M. H. LE CHATELIER.

La cassure d'un barreau de fer puddlé et étiré au laminoir présente généralement un aspect fibreux qui dénote un défaut complet d'homogénéité dans la masse métallique. Ce défaut d'homogénéité est dû, comme l'a fait voir M. Tresca dans ses travaux sur l'écoulement des solides, à la présence de matières étrangères interposées mécaniquement dans le fer. Il a décelé leur existence en attaquant par un mordant convenable la surface bien polie d'une section transversale d'un barreau.

Ces matières paraissaient devoir être des scories de four à puddler et des oxydes de fer, mais jusqu'ici aucune analyse directe ne l'avait démontré; on n'avait pas encore isolé ces impuretés de la masse de fer au milieu de laquelle elles

sont noyées. J'ai cherché à le faire et j'ai employé pour cela la méthode indiquée par M. Schlœsing pour l'analyse des fontes.

En traitant un morceau de fer nerveux par un courant de chlore gazeux à la température du rouge sombre, j'ai volatilisé le fer et j'ai obtenu comme résidu un squelette présentant exactement la forme du morceau soumis à l'expérience, mais d'une ténuité, d'une légèreté telle, que le moindre souffle le fait disparaître. Sa couleur est blanc verdâtre; il est composé de silice en forte proportion et d'un peu d'oxyde de fer. Ce sont les scories interposées mécaniquement dans le fer qui ont résisté partiellement à l'action du chlore, tandis que le fer et les métalloïdes qui lui étaient combinés ont été complétement volatilisés. La proportion de ce résidu a oscillé autour de 1 pour 100 dans divers échantillons que j'ai étudiés.

Fil de fer au bois du Jura..........	0,7 pour 100
Fil de fer à la houille de Belgique....	1,3 pour 100

Les particules de scories sont déterminées dans toute la masse, mais n'y sont pas distribuées au hasard. Pour se rendre compte de leur disposition, il suffit de jeter un coup d'œil sur le squelette qu'elles forment. On voit qu'elles sont orientées d'une façon semblable : elles sont alignées en longues files parallèles à la direction suivant laquelle le fer a été étiré. Un fil de fer laisse un faisceau de longs fils blanchâtres parallèles entre eux. Une feuille de tôle laisse encore un faisceau de fils, mais réunis entre eux, de façon à former de petites plaquettes que l'on peut séparer avec la pointe d'un canif et que l'on peut ouvrir comme les feuillets d'un livre.

Les scories empêchent les grains du fer de se souder complétement entre eux et donnent ainsi lieu dans la masse

métallique à des surfaces de moindre résistance qui sont orientées comme les scories elles-mêmes. C'est la présence de ces surfaces de moindre résistance qui empêche la cassure d'un barreau de fer d'être sensiblement plane et perpendiculaire à ses arêtes, et qui donne naissance au nerf. Le nerf sera d'autant plus prononcé, toutes choses égales d'ailleurs dans le travail, que les scories auront apporté un plus grand obstacle à la soudure des grains de fer, qu'elles seront moins fluides pendant le travail.

Ces considérations permettent de se rendre compte de l'origine des diverses textures que peuvent présenter les massieaux de fer puddlé. Le *grain* ou absence de nerf est généralement produit par la fusibilité de scories manganésées ou alcalines, par la mollesse à chaud du fer carburé ou phosphoreux, et par la haute température à laquelle se fait le puddlage bouillant; le *nerf* résulte au contraire du peu de fusibilité de scories partiellement peroxydées et de la température comparativement basse à laquelle se fait le puddlage. Toutes ces conditions dépendent, d'une part, de la composition chimique des scories et du fer, d'autre part, de la température à laquelle se fait le travail.

SUR LA SILICIURATION DU PLATINE ET DE QUELQUES AUTRES MÉTAUX;

Par M. BOUSSINGAULT.

Des recherches sur le maximum de carburation du fer ayant appelé mon attention sur l'intervention du silicium dans les produits des hauts-fourneaux, j'ai été conduit à reprendre d'anciennes études sur la combinaison de ce métalloïde avec le platine, en les étendant à l'iridium, au palladium, au ruthénium.

On sait que le platine, chauffé à un feu de forge, dans un creuset brasqué avec du charbon de bois, fond en un culot cristallin et fragile à ce point qu'il est facile de le pulvériser. Cette fusion fut opérée pour la première fois dans le laboratoire d'Arcueil, par Collet-Descotils, qui considéra le régule obtenu comme un carbure (1). Plus tard, je trouvai que le platine fondu au contact du charbon contenait du silicium, dont j'attribuai l'origine aux cendres siliceuses de ce combustible (2). Berzélius confirma ce résultat en admettant que du carbone uni d'abord au métal exerçait ensuite une action réductrice sur l'acide silicique du creuset. Ainsi, dans l'opinion de l'illustre chimiste suédois, la siliciuration présentait deux phases distinctes : carburation préalable du platine, réaction du carbone combiné sur la silice.

Dans les analyses que je fis autrefois, la présence du silicium avait été mise hors de doute. En traitant le régule

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. LXVII, p. 89.
(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. XVI, p. 5; année 1820.

par l'eau régale, on en retira de la silice, mais le carbone, en supposant qu'il en existât, pouvait avoir été brûlé par le réactif; son absence dans le métal n'était donc pas suffisamment établie. De nouvelles recherches devenaient nécessaires pour décider si réellement du platine carburé se trouvait mêlé au platine siliciuré. Avant d'y procéder, j'ai commencé par déterminer, et plus exactement qu'on ne l'avait fait, l'augmentation de poids éprouvée par le métal durant sa fusion dans la brasque; puis, ensuite, j'ai recherché par des expériences spéciales si le régule renfermait du carbone.

Les matériaux employés pour brasquer les creusets ont été, d'un côté, soit du charbon de hêtre laissant quelques centièmes de cendres, soit des charbons ne fournissant pas de résidu appréciable après leur combustion; de l'autre, de la silice pure que l'on mêlait à ce combustible lorsqu'il s'agissait de préparer une brasque silicifère.

Comme carbone, j'ai pu disposer d'un graphite de Ceylan d'un éclat métallique très-prononcé, ne tenant pas au delà d'un millième de substances étrangères; cependant, en général, j'ai employé un charbon provenant de sucre bien purifié que l'on carbonisait, imparfaitement d'abord, dans un vase en platine, qu'on chauffait ensuite au rouge-cerise dans un creuset du même métal. Sans doute, par ce moyen, la calcination n'était pas achevée, et, pour la terminer, il aurait fallu appliquer une plus forte chaleur en calcinant dans un creuset de terre; mais on verra bientôt qu'en agissant ainsi l'on eût introduit de la silice. Or, dans les recherches qu'on avait en vue, une calcination imparfaite du charbon de sucre ne présentait aucun inconvénient, puisque, ultérieurement, la brasque allait être soumise à une température extrêmement élevée; l'important était qu'elle fût exempte de matières terreuses; le charbon de sucre incomplétement calciné dont on a fait usage n'en renfermait pas, puisque, en en brûlant 6 grammes dans une

capsule de platine, on n'en a eu qu'une quantité inappréciable à la balance, c'est-à-dire moins que $\frac{1}{10}$ de milligramme.

La silice provenait de la décomposition du fluorure de silicium par l'eau. On la recueillait sur un filtre en papier Berzélius. Après l'avoir lavée, on la laissait égoutter, on la séchait à l'abri des poussières dans un vase de platine; puis on la chauffait avec précaution dans un creuset neuf en platine. Au rouge sombre, en raison de son extrême ténuité, cette silice paraissait fluide; portée graduellement au rouge vif, elle se contractait considérablement, s'agglomérait, et, durant le refroidissement, elle donnait lieu à une suite de projections accompagnées d'un léger bruit.

D'après son origine et les soins apportés à sa préparation, cette silice devait être pure; en effet, elle disparaissait complétement dans l'acide fluorhydrique.

Dans les cas où une pureté parfaite n'était pas indispensable, on préparait la silice en décomposant un silicate alcalin par un acide.

§ I. — *Siliciuration.*

I. Des lames de platine ont été mises dans un creuset de porcelaine brasquée avec un mélange en volumes de 3 parties de charbon de bois et 1 volume de silice. Le creuset fermé, on a chauffé au blanc pendant vingt minutes; on a obtenu :

	gr
Culot pesant..........................	3,090
Poids initial du platine..................	3,014
Acquis pendant la fusion..........	0,076
Pour 1 de métal......................	0,0252

II. Du platine en éponge a été introduit dans un creuset en porcelaine brasqué avec un mélange de charbon de bois

et de silice : on a rempli le creuset avec de la brasque, fermé et chauffé au blanc durant quinze minutes :

	gr
Culot bien formé pesant.........	3,067
Poids initial de l'éponge de platine..	3,000
Acquis pendant la fusion.........	0,067
Pour 1 de métal.................	0,0223

III. Du platine en lame a été fondu dans un creuset de terre réfractaire brasqué avec 3 parties de graphite et 1 partie de silice. La chaleur fut maintenue au blanc pendant vingt minutes. On n'a pas eu un culot unique, mais plusieurs globules disséminés dans la brasque.

	gr
Platine fondu..................	3,083
Poids initial..................	3,000
Acquis pendant la fusion.........	0,083
Pour un de métal................	0,0277

IV. Du platine en lames a été fondu dans une brasque formée de charbon de bois et de silice. On a chauffé au blanc durant trente minutes :

	gr
Culot très-régulier..............	1,555
Poids initial...................	1,500
Acquis pendant la fusion.........	0,055
Pour 1 de métal.................	0,0367

La densité du culot était $19^{gr},4375$, à la température de $14^{\circ},5$.

V. Plusieurs lames de platine fondues dans un creuset brasqué avec un mélange de charbon de sucre et de silice ont produit :

	gr
Culot pesant...................	3,12
Poids initial du platine..........	3,00
Acquis pendant la fusion.........	0,12
Pour 1 de métal.................	0,04

On sait que le fer chauffé au rouge vif avec du charbon fond facilement aussitôt qu'il est suffisamment carburé. J'ai voulu savoir si, pour le platine comme pour le fer, la cémentation précédait la fusion. Les essais entrepris pour cémenter le platine dans un mélange de charbon et de silice n'ont pas été exempts de difficultés; l'opération manquait fréquemment, par cette raison que la température à laquelle le métal fixe du silicium en conservant l'état solide diffère peu du point de fusion du métal faiblement siliciuré.

VI. Deux lames en platine pesant ensemble $3^{gr},971$ furent introduites dans un cément de charbon de sucre et de silice. On maintint le creuset au rouge-cerise pendant quatre heures.

Le platine devint légèrement terne à la surface, un peu plus résistant à la flexion; on put néanmoins ployer les lames sans les rompre :

	gr
Les lames cémentées pesaient......	3,977
Avant d'avoir été mises en brasque.	3,971
Gain..............	0,006

L'augmentation de poids était insignifiante; il n'y avait pas eu cémentation au rouge-cerise.

VII. Dans une seconde expérience une lame de platine a été mise verticalement dans le mélange de charbon de sucre et de silice. Le creuset de terre fermé, on éleva graduellement la température, qu'on soutint pendant deux heures entre le rouge-cerise vif et la chaleur blanche. En retirant la lame, on s'aperçut que l'extrémité inférieure atteignant la zone la plus chaude du creuset avait commencé à fondre. La partie de la lame qui avait résisté était recouverte de points en relief, rappelant par leur abondance, par leur disposition, les inégalités à peine visibles qu'on remarque sur une barre d'acier-poule, entre les

grosses boursouflures; il n'est pas invraisemblable que ces aspérités à la surface de deux métaux aussi différents aient une certaine analogie. Sur le fer, ce sont des points de graphite tendant à se diffuser dans la masse pour la carburer; sur le platine, les points saillants sont formés de métal fortement siliciuré qui, en pénétrant dans la lame métallique, en entraîneront la fusion :

La lame de platine cémentée, y compris quelques globules recueillis, a pesé..	gr 2,320
Avant la cémentation...............	2,190
Acquis........................	0,130
Pour 1 de métal.................	0,0593

La lame siliciurée avait une densité de 19,0 à la température de 18 degrés.

En fondant à plusieurs reprises un même régule en creuset brasqué, ce qui revient à prolonger le contact du métal avec le charbon silicifère, on parvient à y faire entrer 6 à 7 de silicium pour 100. Ce n'est pas là la limite de la siliciuration. M. Winkle, en chauffant au blanc du platine avec du silicium en excès, en présence de la cryolithe, obtint un composé blanc, à cassure cristalline, formé de :

Platine..........................	gr 90
Silicium..........................	10
	100 [1]

VIII. De l'iridium en petits fragments, préparé par M. Henri Sainte-Claire Deville, a été mis dans un creuset de terre brasqué avec un mélange de charbon de bois et

[1] Pelouze et Fremy, *Traité de Chimie*, t. III, p. 1267.

de silice. Après une chauffe de quarante-cinq minutes, on retira :

	gr
Culot sphérique, bien régulier, pesant.	1,605
Poids initial de l'iridium...........	1,500
Acquis pendant la fusion..........	0,105
Pour 1 de métal...................	0,070

On eut, pour la densité du régule, 16gr,387, à la température de 16 degrés.

Cette densité était évidemment trop faible. En brisant le culot, on reconnut qu'il était caverneux; après l'avoir pulvérisé, on trouva pour la densité 20,20 à la température de 15 degrés.

IX. De l'iridium en éponge, considéré comme pur, fondu dans une brasque silicifère, a donné :

	gr
Culot sphérique pesant..........	1,037
Poids initial de l'iridium........	1,000
Acquis pendant la fusion.........	0,037
Pour 1 de métal.................	0,036

X. Une lame de palladium chauffée au blanc pendant vingt minutes dans une brasque formée de charbon de sucre et de silice a fourni :

	gr
Culot régulier pesant...........	0,571
Poids initial du palladium.......	0,553
Acquis pendant la fusion........	0,018
Pour 1 de métal.................	0,0343

A la température de 17°,5, on a eu pour la densité : 11,72.

Le culot, en sortant de la brasque, avait l'éclat métallique du palladium, la lime l'attaquait aisément; cependant il s'est brisé sous le marteau; les fragments offraient une cassure cristalline d'un blanc d'argent.

XI. Du ruthénium préparé par M. Henri Sainte-Claire Deville, chauffé au blanc durant vingt minutes dans une brasque silicifère, a fondu :

	gr
Culot régulier pesant..................	1,532
Poids initial du ruthénium	1,500
Acquis pendant la fusion............	0,032
Pour 1 de métal......................	0,0213

XII. Une lame d'argent fondue en brasque silicifère a donné :

	gr
Culot pesant...........................	1,115
Poids initial de l'argent............	1,125
Perte pendant la fusion..............	0,010

L'argent n'avait subi aucune altération.

XIII. Dans une autre expérience, des lames d'argent furent placées horizontalement à la partie supérieure de la brasque, de manière que le métal traversât le charbon silicifère sur toute l'épaisseur à mesure qu'il fondait; le creuset fut porté au blanc et maintenu à cette température pendant deux heures :

	gr
Culot obtenu...........................	2,185
Poids initial du métal...............	2,220
Perte par la fusion..................	0,035

Les pertes constatées dans les deux expériences sont dues, sans doute, à du métal volatilisé.

L'argent fondu a été laminé; traité par l'acide nitrique, il s'est dissous promptement en ne laissant aucun indice de silice.

XIV. 10 grammes d'étain ont été chauffés durant une heure au blanc éblouissant dans une brasque silicifère. Le culot retiré du creuset pesait un peu moins de 10 grammes; quelques milligrammes de métal avaient disparu.

Dans 4 grammes de l'étain fondu, l'analyse n'a pas indiqué de silicium.

L'étain et l'argent n'ont pas pris de silicium, lorsque, dans les mêmes conditions, le platine aurait été siliciuré.

Résumé des expériences sur l'augmentation du poids des métaux fondus en brasque silicifère.

	Platine.						Iridium.		Palladium.	Ruthénium.
	I.	II.	III.	IV.	V.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
Avant la fusion.....	gr 3,014	gr 3,000	gr 3,000	gr 1,500	gr 3,000	gr 2,190	gr 1,500	gr 1,000	gr 0,553	gr 1,500
Après la fusion.....	3,090	3,067	3,083	1,555	3,120	2,320	1,605	1,037	0,571	1,532
Augmentation.....	0,076	0,067	0,083	0,055	0,120	0,130	0,105	0,037	0,018	0,032
Pour 100 de métal...	2,52	2,23	2,77	3,67	4,00	5,93	7,00	3,70	3,43	2,13

L'augmentation de poids du platine fondu ou cémenté dans une brasque silicifère, je l'ai attribuée au silicium, que l'on met facilement en évidence. Cependant, la présence de ce métalloïde n'excluant pas nécessairement celle du carbone, il restait, ainsi que je l'ai dit, à examiner si le platine siliciuré est réellement exempt de carbure. Le procédé a consisté à exposer le métal siliciuré à un courant d'oxygène pur, traversant un tube maintenu au rouge. Un système d'appareils absorbants était disposé pour recueillir l'acide carbonique qui pouvait être formé.

XV. $3^{gr},072$ du platine siliciuré n° I, mis en poudre dans une nacelle en porcelaine, ont été chauffés au rouge vif durant quatre heures dans l'oxygène.

Le condenseur absorba : acide carbonique, $0^{gr},01$ = carbone $0^{gr},0027$; soit 0,0008, moins de $\frac{1}{1000}$, encore est-il probable que cette minime quantité provint de quelques particules de brasque adhérentes au culot.

Après le passage de l'oxygène, le métal pesa	3,086 gr
Avant, il pesait........................	3,072
Différence......	+0,014

Il y aurait eu, par conséquent, 0gr,012 de silicium brûlé, environ les $\frac{16}{100}$ de ce qui entrait dans 3gr,072 de siliciure.

XVI. Platine siliciuré n° V, soumis en poudre, 3gr,120, dans le courant d'oxygène, au rouge vif durant trois heures. L'appareil à potasse n'a pas varié en poids, il n'y avait pas eu production d'acide carbonique; la matière, dans la nacelle, pesa 3gr,1305; l'augmentation avait été de 0gr,0105, indiquant la combustion d'à peu près 0gr,01 de silicium.

Dans les 3gr,1305, représentant les 3gr,120 de platine siliciuré, on a essayé de doser le silicium. Ce dosage a été long et difficile, l'eau régale, à laquelle il faut avoir recours, n'agissant qu'avec lenteur, parce que les particules métalliques sont bientôt recouvertes d'une couche de silice grenue empêchant l'action de l'acide; l'opération dura plusieurs jours, bien que l'eau régale eût été fréquemment renouvelée et qu'on n'eût pas cessé de chauffer.

On retira :

Silice insoluble	0,264 gr	
Silice dissoute par l'acide	0,017	
Silice totale.......	0,281	= silicium 0gr,130

D'après l'augmentation de poids pendant la fonte en creuset brasqué, dans l'expérience V, les 3gr,000 de platine avaient acquis 0gr,12 de silicium; on en a extrait par l'eau régale 0gr,130, ce qui donne, pour la silice dosée, un excès de 0gr,022, provenant évidemment de la silice enlevée par les acides aux vases en verre ou en porcelaine dans lesquels on est obligé de traiter le platine siliciuré, et

du peu de précision inhérent à un procédé aussi compliqué.

XVII. Les régules d'iridium, de palladium, de ruthénium, chauffés au rouge dans l'oxygène, n'ont pas produit d'acide carbonique. Ainsi, bien que fondus dans une brasque de charbon et de silice, ils ne contiendraient pas de carbone, dont l'absence, je m'empresse de le reconnaître, ne permet pas encore de conclure définitivement que ces métaux n'ont pas la propriété d'être carburés. Il pourrait arriver, par exemple, qu'au contact de la brasque le métal constituât d'abord un carbure, dont le carbone, exerçant ensuite une action réductrice sur la silice, déterminerait la formation d'un siliciure. C'était, ainsi que je l'ai fait remarquer, l'opinion de Berzélius pour expliquer le fait de l'apparition du silicium dans le platine fondu en brasque, opinion bien peu plausible si l'on considère qu'après sa fusion le métal est loin d'être saturé de silicium. En effet, on ne voit pas alors pourquoi il ne se formerait pas simultanément un carbure et un siliciure, association qu'on rencontre presque toujours dans les fontes de fer et de manganèse. J'ai dû, par conséquent, rechercher si le platine, l'iridium, le palladium s'uniraient directement au charbon en les chauffant, à de très-hautes températures, dans une brasque de charbon exempt de silice. Les expériences, qu'on avait toute raison de considérer comme des plus simples, puisqu'il s'agissait uniquement de constater, par la balance, si le métal augmentait en poids, ont présenté cependant de singulières anomalies et ont révélé, ainsi qu'on le verra, des faits assez inattendus.

XVIII. Du platine en lames, pesant 2 grammes après avoir été chauffé au blanc pendant trente minutes dans un creuset de porcelaine vernissée sur toute sa surface et brasqué avec du graphite pur, n'a changé ni de poids ni d'aspect.

XIX. Des lames de platine pesant $1^{gr},5$, chauffées au

blanc éblouissant pendant vingt minutes, dans un creuset de porcelaine vernissée, brasqué avec du charbon de sucre, n'ont pas fondu; elles se sont soudées sans augmentation de poids.

XX. Dans un creuset de porcelaine vernissée, brasqué avec un mélange de charbon de sucre, on a mis 1 gramme d'iridium. On a chauffé au blanc durant une demi-heure. Le métal ne fondit pas, il acquit un grand éclat.

XXI. Une lame de palladium chauffée au blanc pendant quinze minutes, dans un creuset de porcelaine vernissée, brasqué avec du charbon de sucre, a donné :

	gr
Un culot très-régulier, à surface brillante, pesant	0,553
Poids initial	0,551
Acquis pendant la fusion	0,002
Pour 1 de métal	0,003

Le métal fondu possédait une grande ductilité; on l'a étiré en lames.

Les creusets en porcelaine vernissée qu'on avait employés résistaient mal aux températures excessives; ils se ramollissaient au point qu'il devenait impossible de les retirer du foyer avant le refroidissement; plusieurs fois, ils entrèrent en fusion. On les remplaça par des creusets en terre réfractaire, supportant, sans être déformés, la chaleur à laquelle le fer devient liquide. On les enlevait aisément du foyer, lors de la période la plus chaude, si l'on avait pris la précaution de les poser sur des supports en magnésie. On va voir que la substitution des creusets de terre aux creusets en porcelaine vernie, a modifié singulièrement les résultats obtenus précédemment.

XXII. Des lames en platine, chauffées au blanc pendant dix minutes, dans un creuset en terre réfractaire, brasqué au charbon de sucre, n'ont pas fondu; leur surface devint rugueuse; il y eut contraction sur les bords.

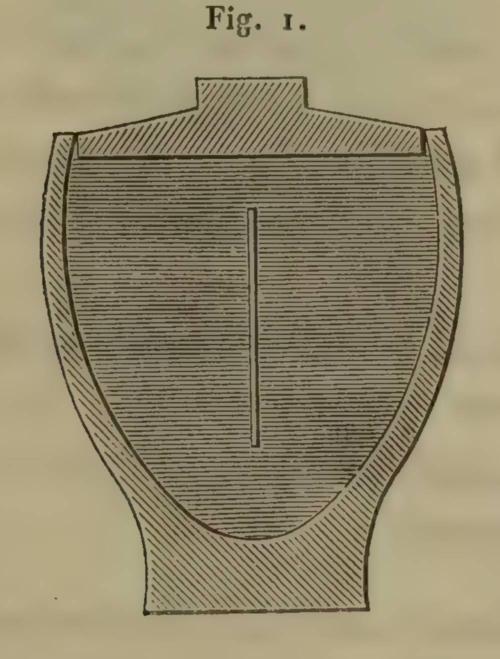
Elles ont pesé	....	2,137 gr
Poids initial	....	2,132
Acquis pendant la chauffe	....	0,005
Pour 1 de métal	....	0,0023

XXIII. Des lames de platine, chauffées au blanc éblouissant pendant vingt minutes dans un creuset de terre, brasqué au charbon de sucre, sont devenues aussi rugueuses que du platine cémenté en brasque silicifère; elles étaient fortement soudées et fondues à leurs extrémités.

En cet état, elles ont pesé	....	1,510 gr
Poids initial	....	1,499
Acquis pendant la chauffe	....	0,011
Pour 1 de métal	....	0,0073

XXIV. Dans du charbon de sucre remplissant un creu-

Fig. 1.



set de terre, on plaça verticalement une lame en platine dont le plan passait par l'axe de la brasque, ainsi que l'indique la *fig.* 1 [1]. Le couvercle luté, on chauffa pendant

[1] Figure de grandeur naturelle.

vingt minutes à une température assez élevée pour que le creuset éprouvât un léger ramollissement; après le refroidissement, on trouva la lame fondue sur les bords :

	gr
Elle pesa	0,3170
Poids initial	0,3105
Acquis pendant la fusion	0,0065
Pour 1 de métal	0,0200

XXV. Dans cette expérience, la lame de platine fut placée horizontalement à la partie supérieure du charbon de sucre renfermé dans un creuset de terre. On maintint à une très-forte température durant vingt minutes :

	gr
La lame, fondue en partie, a pesé	0,276
Poids initial	0,270
Acquis pendant la fusion	0,006
Pour 1 de métal	0,022

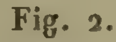
XXVI. Une lame de platine, enfouie dans du graphite contenu dans un creuset de terre chauffé au blanc durant vingt minutes, a perdu son poli, elle est devenue cassante; une des extrémités, celle qui touchait la paroi du creuset, était fondue.

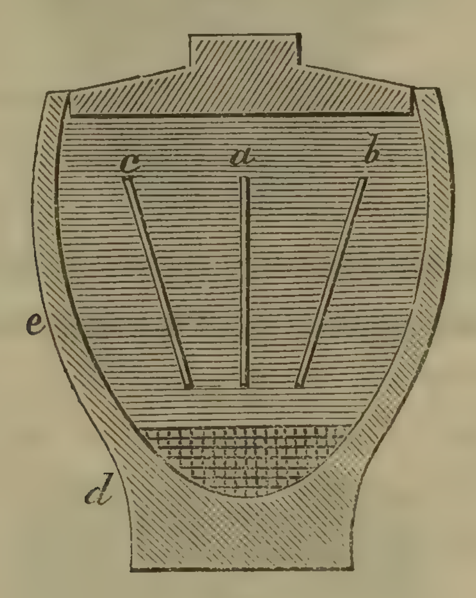
	gr
En sortant du graphite, ce platine pesait	0,300
Poids initial	0,295
Acquis pendant le chauffage	0,005
Pour 1 de métal	0,017

Ainsi, à de hautes températures, dans un creuset en terre brasqué avec du charbon *pur*, le platine a subi les mêmes modifications que détermine le charbon contenant de la silice; le métal acquit de 0,007 à 0,022 de silicium. Serait-ce parce que la terre réfractaire, étant perméable, laisse pénétrer des gaz combustibles du foyer qui apportent de la silice enlevée au creuset?

Déjà, dans l'expérience XXIV, on avait constaté l'apparition de l'acide silicique dans une brasque de charbon pur; de $5^{gr},27$ de ce charbon on retira $0^{gr},11$ de silice très-divisée, après qu'il eut été calciné dans le creuset de terre. J'ai pu, au reste, suivre cette singulière migration de la silice à travers le charbon de sucre maintenu à l'incandescence, en contact avec la terre réfractaire.

XXVII. On a garni le fond d'un creuset avec de la silice pure, qu'on recouvrit d'une couche de charbon de sucre, dans laquelle on plaça trois lames de platine *a*, *b*, *c*, comme l'indique la *fig.* 2.


Fig. 2.



Le creuset fermé, on le chauffa au blanc durant vingt minutes :

	gr
Après le refroidissement, la lame centrale *a* pesa..	0,208
Poids initial	0,204
Gain	0,004
Pour 1 de métal	0,020

	gr
Les lames *b* et *c* étaient fondues en grenailles, pesant..	0,373
Poids initial de *b* et *c*	0,361
Gain	0,012
Pour 1 de métal	0,033

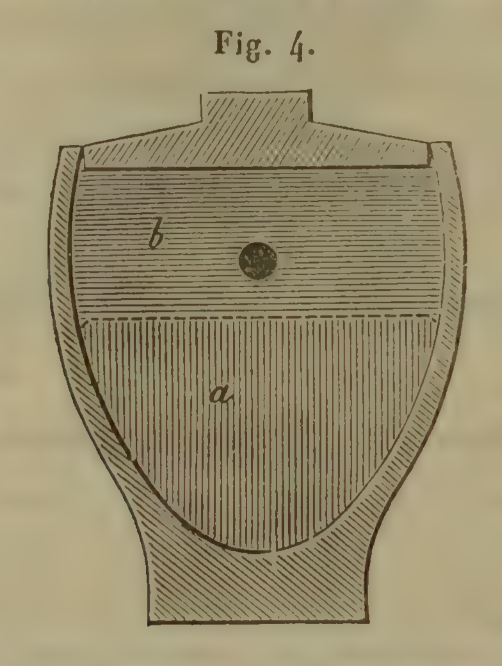
XXVIII. On mit au fond d'un creuset de terre de la

silice *a*, sur laquelle on plaça une couche *b* de charbon de sucre. Une lame de platine fut posée horizontalement sur le charbon, après avoir rabattu les bords pour qu'elle ne glissât pas vers les parois du creuset (*fig.* 3).

Fig. 3.

On a chauffé à une forte chaleur blanche pendant quinze minutes. La lame avait disparu ; elle était fondue en un

Fig. 4.



culot sphérique *b* qu'on trouva logé au milieu du charbon (*fig.* 4) :

	gr
Avant la fusion, la lame pesait..	0,370
Le culot....................	0,375
Acquis pendant la fusion.......	0,005
Pour 1 de métal..	0,014

La siliciuration du platine, la fusion qui en est la conséquence, avaient été déterminées par le contact de la silice avec du charbon pur.

Une autre série d'expériences va montrer nettement la pénétration de la silice dans le charbon, sans qu'il y ait présence de platine.

XXIX. Du charbon de sucre ayant été enfermé dans un creuset de terre, on a chauffé pendant une heure au blanc éblouissant. Après le refroidissement, le charbon resté dans le creuset a pesé $2^{gr},11$; brûlé dans une capsule de platine, il a laissé $0^{gr},076$ de cendres blanches dans lesquelles on distinguait des points à reflets roses. Ces cendres ont disparu dans l'acide fluorhydrique.

Le charbon mis dans le creuset était exempt de substances terreuses; il avait donc acquis, pour 100, 3,6 de silice en une heure de calcination.

XXX. Pour que la silice présentât une plus grande surface au charbon et afin d'apprécier directement par la balance la silice passée dans ce combustible, on plaça dans un creuset de terre des fragments de quartz hyalin d'une transparence parfaite et qu'on avait chauffés à un feu violent, afin d'en éliminer toute trace de matière volatile.

$1^{gr},541$ de ces fragments ont été mis avec du charbon de sucre dans le creuset. Durant une heure, on chauffa à une chaleur intense. Le quartz ne changea pas d'aspect, il conserva sa transparence :

	gr
Les fragments ont pesé..........................	1,520
Lorsqu'on les plaça dans le charbon, ils pesaient.	1,541
Perte..	0,021

Cette perte parut si forte qu'on s'empressa de répéter l'expérience.

XXXI. Les mêmes fragments qu'on venait de calciner

ont été remis dans un creuset de terre avec du charbon de sucre qui n'avait pas servi. On chauffa pendant une heure.

	gr
Après cette seconde calcination, les fragments de quartz pesaient....	1,509
Avant.......................	1,520
Perte...........................	0,011

Le charbon retiré du creuset a pesé 2 grammes. Par l'incinération qui eut lieu très-difficilement, ainsi qu'il était arrivé dans une expérience précédente, une forte calcination diminuant, on le sait, sa combustibilité, on obtint $0^{gr},035$ de cendres siliceuses très-blanches. On remarquera que ces cendres ont pesé plus que le quartz disparu, $0^{gr},11$. C'est que le creuset de terre avait apporté au charbon son contingent de matière minérale.

$2^{gr},6$ de charbon de sucre, préparé en même temps que celui qu'on avait employé pour l'expérience, ont brûlé rapidement sans laisser de résidu. Il est donc certain que la silice dosée dans le charbon provenait du quartz introduit et de la terre du creuset.

XXXII. $1^{gr},350$ de fragments assez gros pris dans le quartz calciné, dans les expériences XXX et XXXI, mis avec du charbon de sucre dans un creuset, ont été maintenus pendant une heure à une température telle, que la terre réfractaire cédait à la pression des pinces :

	gr
Après la chauffe, les fragments de quartz ont pesé.	1,332
Poids initial..............................	1,350
Perte au feu...............................	0,018

A une très-haute température, la silice, non-seulement quand elle est très-divisée, telle qu'elle dérive du fluorure silicique, mais encore la silice très-cohérente du quartz hyalin, la silice engagée dans la terre réfractaire, s'est dis-

sipée, s'est déplacée au contact du charbon, dont l'intervention est évidemment nécessaire, puisque, d'après Henri Rose, l'acide silicique, dans ses divers états, reste fixe lorsqu'on l'expose, dans un creuset de platine fermé, au feu d'un four à porcelaine, dont la température approche de 2000 degrés ([1]).

J'ai tenu à répéter l'expérience de Henri Rose.

On a mis dans un creuset neuf en platine muni d'un couvercle, des fragments de quartz hyalin; on chauffa pendant une heure au rouge vif avant de procéder aux pesées :

	gr
Poids du creuset et du quartz...	19,1265
Poids du quartz...............	9,3587
Poids du creuset..............	9,7678

On a replacé au feu, et, après une heure de chauffe, à une température qu'on n'aurait pas pu dépasser sans fondre le platine :

	gr
Le creuset et le quartz ont pesé...	19,1220
Avant la chauffe.................	19,1265
Perte au feu....................	0,0045

Cette perte provenait du creuset. En effet :

	gr
Le creuset et le couvercle pesèrent alors...	9,7630
Avant la seconde chauffe, poids..........	9,7678
Perte éprouvée par le creuset..........	0,0048
Le quartz avait conservé son poids........	9,3587

De même que dans l'expérience de Henri Rose, le quartz enfermé dans un creuset clos en platine n'a pas diminué de poids après avoir été exposé à un feu des plus in-

---

([1]) Henri Rose, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 169.

tenses. Le platine seul, comme le constate aussi le chimiste de Berlin, avait subi une perte minime.

On vient de voir qu'il en est tout autrement quand la silice est chauffée dans un creuset de terre avec le charbon.

XXXIII. Il a été parfaitement démontré que le platine chauffé au blanc dans un mélange de silice et de charbon prend du silicium. Sans se préoccuper du rôle que le carbone joue dans cette circonstance, on a recherché si un autre combustible, l'hydrogène, déterminerait aussi une production de siliciure.

Dans de la silice pure remplissant une nacelle en platine, on plaça une lame du même métal. La nacelle établie sur un chariot-gouttière en platine fut glissée dans un tube de porcelaine vernissée que traversait un courant de gaz hydrogène sec et purifié. Le gaz, avant de sortir, devait vaincre une pression de 2 centimètres de mercure, disposition adoptée pour prévenir un appel des gaz du foyer dans le tube, un travail sur la tuméfaction de l'obsidienne nous ayant appris, à M. Damour et à moi, qu'il n'était pas prudent de se fier à l'imperméabilité de la porcelaine, alors même qu'elle portait un enduit feldspathique sur les deux faces.

Le tube fut maintenu au blanc pendant une heure et demie. Le refroidissement étant accompli sans arrêt du courant d'hydrogène, on constata un fait curieux. La silice avait tellement diminué de volume, qu'elle ne touchait presque plus la nacelle qui la renfermait, elle semblait avoir disparu en grande partie. Était-ce simplement un effet d'une forte contraction? Toutefois, on distinguait à la superficie du métal des indices d'altérations.

	gr		gr
Après l'opération, la lame pesa.	0,3387	la nacelle..	1,7170
Poids initiaux................	0,3382	» ..	1,7150
Gains......................	0,0005	» ..	0,0020

On répéta l'expérience, en employant de la silice rendue compacte par une calcination préalable. On prit, au reste, les dispositions adoptées précédemment. On chauffa pendant deux heures au blanc éblouissant; on cessa le feu lorsque le tube en porcelaine commençait à fléchir; à cette température, on eût certainement fondu le fer pur.

Après le refroidissement dans un courant d'hydrogène, on trouva la lame de platine fondue en plusieurs petits globules. La nacelle dans laquelle la lame avait été déposée était profondément attaquée et si bien soudée au chariot qui la supportait qu'il fut impossible de l'en détacher; elle était brillante, d'un aspect cristallin. Le platine du chariot-gouttière, altéré sur une longueur de plusieurs centimètres, offrait une sorte de moiré métallique sur lequel on apercevait çà et là de minces enduits siliceux, apportés par le courant de gaz hydrogène. Dans cet état de choses, une pesée devint impossible; on se borna à constater la siliciuration du métal. La densité des fragments venant de la fusion de la lame fut trouvée égale à 18,0 à la température de 16 degrés.

Il en résulte qu'à conditions égales de température le platine au contact de la silice acquiert du silicium sous l'influence de l'hydrogène, comme sous l'influence du carbone. L'expérience est favorable à l'opinion qui attribue le déplacement de la silice, sa diffusion dans le charbon par l'application d'une forte chaleur à un entraînement occasionné par un courant gazeux. C'est aussi par un entraînement qu'on explique la formation de ces nids, de ces amas de silice fibreuse ayant l'apparence, la flexibilité de l'asbeste, et qu'on rencontre assez fréquemment dans les fissures des creusets des hauts-fourneaux mis hors d'usage. Vauquelin dosa jusqu'à 0,98 de silice dans un de ces produits; j'en ai trouvé autant dans une matière blanche, soyeuse retirée du foyer éteint d'une usine de la Loire. L'existence de petites proportions d'azoture dans

ces substances a fait penser à Schabet que cet acide silicique capillaire dérive de la combustion du silicium [1], et je crois devoir ajouter du silicium du fluorure silicique; les minerais de fer et les castines renferment souvent du spathfluor. Cependant il pourrait bien être que cette silice fût simplement apportée par des gaz combustibles. En effet, l'acide silicique est fusible à un violent feu de forge [2], et, pour si faible que soit sa tension à cette température, on conçoit qu'elle puisse être emportée par un courant gazeux et déposée loin du point du maximum d'incandescence.

Le platine siliciuré par cémentation ou par fusion dans un mélange de charbon et de silice n'a pas présenté de carbone. Est-il permis d'en conclure définitivement que ce métal ne s'unit pas à ce combustible? Non, sans doute, parce qu'il pourrait arriver, ainsi que je l'ai fait remarquer, que la carburation ait lieu d'abord et qu'ensuite elle fût détruite par une réaction subséquente. C'est ainsi que, en fondant un fer carburé au contact de la silice, une partie du carbone est remplacée par du silicium.

Il y a, toutefois, ceci de particulier dans la fusion du platine en brasque silicifère, que le régule ne retient pas de carbone, bien que d'un côté il ait été formé au milieu de ce combustible, et que de l'autre il soit fort éloigné d'être saturé de silicium; en d'autres termes, on n'aperçoit pas pourquoi il ne s'y rencontrerait pas à la fois du siliciure et du carbure, ainsi que cela a lieu dans la fonte de fer. C'est là, il faut bien l'admettre, une présomption pour croire que le platine, et je dois ajouter le palladium, l'iridium, le ruthénium, ne se combinent pas au carbone, du moins dans les conditions où l'on a opéré. Une expé-

---

[1] Henri Rose, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVIII, p. 192.

[2] Henri Deville.

rience que je considère comme décisive, parce que l'on évite, en l'exécutant, l'intervention accidentelle de la silice des creusets, établirait que la carburation ne se réalise pas.

XXXIV. Un creuset neuf en platine, ayant un couvercle ajusté à frottement, a été chauffé à une forte chaleur. Après le refroidissement, on le pesa, puis on y mit environ 1 gramme de charbon de sucre qu'on venait de préparer, et qui par conséquent n'avait pu recevoir des poussières de l'atmosphère. Le creuset, reposant sur un disque en magnésie, fut exposé durant une demi-heure à une température tellement élevée, qu'en la prolongeant on l'eût certainement fondu :

Le creuset, après la première chauffe, pesait........	8gr,5300
Après la seconde chauffe, quand le charbon fut retiré.	8,5285
Différence.................	—0,0015

La perte n'a pas dépassé les 0,0002 du poids du métal.

Après l'opération et malgré une assez forte contraction, le charbon recouvrait encore une surface de 12 centimètres carrés de l'intérieur du creuset. Le platine n'offrait pas la moindre altération, le poli était intact; il n'y avait pas eu de carbone fixé. La siliciuration de ce métal chauffé dans une brasque silicifère ne saurait donc dépendre d'une réaction qu'exercerait un carbure sur la silice. Il devenait alors assez naturel de supposer qu'à de hautes températures le carbone réduisait l'acide silicique, et que la brasque, pendant la calcination, contenait du silicium libre dont le platine s'emparait. C'est ce que j'ai cherché à vérifier par une série d'expériences consistant à chauffer à une température intense, dans un creuset de terre fermé, des mélanges de charbon de sucre et de silice qu'on laissait refroidir dans un courant soutenu de gaz hydrogène, afin d'empêcher l'accès de l'air qui aurait pu brûler du silicium. Le mélange était alors analysé.

Avant de peser la matière sur laquelle on allait opérer, et que contenait une nacelle en porcelaine vernissée, on la maintenait dans le vide, à une température de 100 degrés, pour en expulser l'hydrogène qui avait dû s'y condenser durant le refroidissement. On laissait ensuite entrer de l'air sec dans le tube où le vide avait été fait, et la nacelle avec la matière, enfermée dans un étui en verre, était portée sur la balance.

C'est la combustion qui devait décider si la brasque silicifère renfermerait du silicium après la calcination. En effet, si la silice s'y trouvait à l'état où elle avait été introduite s'il n'y avait pas eu réduction, le carbone, l'hydrogène dosés, la silice résidue devaient peser ensemble, autant que la matière sur laquelle on opérait. Si, au contraire, il y avait eu apparition de silicium, on aurait alors un excès de poids représentant l'oxygène fixé pour transformer le métalloïde en silice.

J'ai adopté, sans rien y changer, le procédé suivi par MM. Dumas et Stas pour brûler le diamant; je n'ai donc pas à le décrire, il suffira d'en rappeler la disposition générale.

La matière contenue dans une nacelle en porcelaine était portée dans un tube en verre de Bohême, maintenu au rouge vif et que traversait lentement un courant d'oxygène pur et sec, fourni par un gazomètre. Afin de détruire le gaz oxyde de carbone qui pouvait être produit, l'oxygène, après avoir passé sur la nacelle, traversait une colonne d'oxyde de cuivre. L'eau, l'acide carbonique résultant de la combustion étaient retenus par des appareils condenseurs, un tube à ponce sulfurique et un laveur à solution de potasse, construit d'après l'excellent système imaginé par M. Schlœsing.

Voici les résultats de quatre combustions; chaque opération a été faite sur un mélange de charbon de sucre et de silice préparé et calciné à part, ce qui explique pourquoi

dans chaque expérience, on a eu pour résidu des quantités différentes de silice :

I. Matière......	0,3970 gr		
Obtenu : Ac. carb.	»	1,322 gr = Carbone....	0,3605 gr
Eau.....	»	0,008 = Hydrogène.	0,0009
Silice........................			0,0353
			0,3967
Matière brûlée....................			0,3970
		Différence.........	— 0,0003
II. Matière......	0,4342 gr ([1])		
Obtenu : Ac. carb.	»	1,443 gr = Carbone...	0,3935 gr
Eau.....	»	0,007 = Hydrogène.	0,0008
Silice........................			0,0405
			0,4348
Matière brûlée....................			0,4342
		Différence	+ 0,0006
III. Matière	0,3814 gr		
Obtenu : Ac. carb.	»	1,087 gr = Carbone...	0,29643 gr
Eau.....	»	0,0065 = Hydrogène	0,00070
Silice........................			0,08280
			0,37993
Matière brûlée			0,38140
		Différence.........	— 0,00147
IV. Matière......	0,3595 gr		
Obtenu : Ac. carb.	»	1,166 gr = Carbone...	0,3180 gr
Eau	»	0,006 = Hydrogène.	0,0007
Silice........................			0,0404
			0,3591
Matière brûlée....................			0,3595
		Différence.........	— 0,0004

([1]) Avant d'avoir été placée dans le vide chaud, la matière pesait 0,444.

Dans toutes les combustions, la silice restée dans la nacelle était blanche très-divisée; elle disparaissait dans l'acide fluorhydrique.

RÉSUMÉ :

	Matière brûlée.	Carbone.	Hydrogène.	Silice.		
	gr	gr	gr	gr		gr
I...	0,3970	0,3605	0,0009	0,0353	perte...	0,0003
II..	0,4342	0,3935	0,0008	0,0405	gain...	0,0006
III..	0,3814	0,2964	0,0007	0,0828	perte...	0,0015
IV..	0,3595	0,3180	0,0007	0,0404	perte...	0,0004

Les faibles quantités d'eau recueillies sont dues, vraisemblablement, à ce que la plus forte calcination n'enlève pas la totalité de l'hydrogène à un charbon d'origine végétale; à moins que cette eau n'ait été accidentelle, malgré les précautions prises pour exclure l'humidité de la matière que l'on brûlait.

Ces analyses montrent clairement que, dans du charbon intimement mêlé à de la silice, soumis à une température égale, supérieure même à celle de la fusion du fer, et refroidi dans une atmosphère d'hydrogène, il n'y a pas de silicium, puisque le carbone, la silice, l'hydrogène dosés n'ont pas excédé le poids de la matière brûlée. Néanmoins il est constant que, si du platine eût été mis dans cette brasque pendant la calcination, il aurait acquis du silicium. Serait-ce par une affinité prédisposante que ce métal provoque l'apparition du métalloïde? On connaît, au reste, plusieurs cas dans lesquels le carbone semble réduire la silice par l'intervention d'un corps apte à s'unir au silicium : par exemple, à la chaleur rouge, le chlore n'agit ni sur le carbone, ni sur la silice, pris isolément; et cependant, si les deux substances sont réunies, il y a formation de chlorure de silicium, ce qui implique naturellement une réduction d'acide silicique. Le chlorure étant

volatil est déplacé aussitôt après qu'il est constitué, de sorte que le mélange de charbon et de silice se trouve toujours en présence du chlore.

Dans la siliciuration du platine, les conditions sont différentes. Les réactions ont lieu entre trois corps doués d'une grande fixité : le platine, le carbone, la silice ; le produit n'est pas volatil. Aussi, pour trouver de l'analogie entre cette siliciuration et celle du chlore, il faut supposer que la réduction de la silice s'arrêterait aussitôt que la molécule de silice serait entourée d'une faible auréole de silicium empêchant son contact avec l'agent réducteur, et que, si elle continue, c'est que, le métal absorbant le silicium à mesure qu'il devient libre, la silice ne cesse pas d'être en contact avec le charbon. Ainsi, dans la préparation du chlorure silicique, la siliciuration n'est pas interrompue parce que le siliciure formé est volatil ; dans la préparation du siliciure de platine, parce que le silicium réduit s'unit immédiatement au métal. Il y a toutefois à objecter à cette explication que des analyses précises n'ont pu révéler l'existence du silicium libre dans la brasque silicifère après qu'on l'eut soumise à des températures excessives ; de sorte que, en s'en tenant aux faits observés dans le cours des expériences, on est uniquement autorisé à conclure que la présence du silicium libre ne devient manifeste, dans un mélange de silice et de charbon porté à l'incandescence, qu'autant qu'il s'y rencontre du platine ou du chlore. Il ne resterait plus qu'à invoquer une action de présence, une affinité prédisposante, justifiant cette phrase banale reproduite dans les Traités de Chimie : « La silice est décomposée par le carbone en présence du chlore ». La silice portée à un haut degré de chaleur passe dans le charbon pur quand elle le touche, déplacement tendant à la faire considérer comme ayant une certaine tension.

La volatilité ne suffirait pas, d'ailleurs, pour expliquer la siliciuration ; il faudrait, en outre, démontrer que le

platine ou le chlore enlève le silicium à la vapeur d'acide silicique. Quant au platine, j'ai déjà établi qu'il n'éprouve pas la moindre altération, lorsqu'on le chauffe soit avec du quartz hyalin, soit avec de la silice très-divisée.

XXXVI. Une lame mince de platine pesant 0gr,4635 a été soumise à la chaleur blanche, durant dix minutes, dans de la silice contenue dans un creuset de terre bien clos; le métal conserva son poids, son aspect, sa malléabilité.

XXXVII. Dans un creuset neuf en platine qu'on avait chauffé fortement pour détruire les matières organiques qui auraient pu y adhérer, on a introduit 1gr,65 de silice : le creuset fermé, on l'a tenu à la chaleur blanche pendant vingt minutes. Le métal n'a pas été attaqué.

Ces expériences montrent qu'à ces hautes températures la silice seule n'agit pas sur le platine, et aussi que les creusets avec lesquels on a opéré n'ont pas donné accès aux gaz combustibles du foyer, autrement la surface du métal eût, sans aucun doute, possédé des indices de siliciuration.

Au reste, il n'est pas nécessaire, je crois, d'avoir recours à une action de présence pour se rendre compte de la siliciuration d'un métal ou de la chloruration du silicium. Il me semble évident, malgré les apparences contraires, qu'à une température élevée la silice est réductible par le charbon sans le concours d'un troisième corps ; et, si du silicium revivifié n'a pu être trouvé dans la brasque silicifère fortement calciné et refroidi à l'abri de l'oxygène, c'est qu'il est enlevé par le courant d'oxyde de carbone développé pendant la réduction. C'est, il est vrai, accorder au silicium libre la faculté d'être déplacé à une chaleur intense, par un gaz en mouvement; mais je rappellerai que c'est à un entraînement de cette nature qu'on attribue ces amas de silice fibreuse déposés dans les hauts-fourneaux, et la pénétration de la silice dans le charbon pur qui lui est superposé. En définitive, à des températures excessives, il peut exister du silicium dans un gaz, dans une vapeur : c'est ce qui semble

résulter d'expériences par lesquelles je suis parvenu à siliciurer du platine placé à une certaine distance d'un mélange de charbon et de silice purs.

XXXVIII. Dans un creuset de terre, on a mis des fragments de quartz hyalin de la grosseur d'un grain de chènevis, sur une épaissseur de 8 millimètres. Le creuset et le quartz ont d'abord été chauffés très-fortement; après le refroidissement, on a posé sur les fragments de quartz une lame de platine, et, après avoir fermé, on a maintenu pendant quarante-cinq minutes à la chaleur blanche.

Après la chauffe la lame était légèrement terne, tout en ayant conservé sa flexibilité :

	gr
Elle a pesé.............	0,5565
Poids initial............	0,5560
Différence..........	—0,0005

Ainsi il en résulte que, placé sur le quartz, le platine n'a pas été siliciuré ; c'était après tout la répétition, sous une autre forme, des expériences XXXVI et XXXVII.

XXXIX. Dans un creuset de terre, on a introduit un mélange de charbon de sucre et de silice. On a d'abord chauffé fortement pour rendre la brasque plus compacte, puis on l'a recouverte d'une couche de fragments de quartz hyalin calcinés, ayant une épaisseur de 8 millimètres. Sur le quartz, on a placé une mince rondelle de platine (*fig.* 5).

Le creuset, fermé par un couvercle bien luté, a été maintenu à la chaleur blanche durant cinquante minutes.

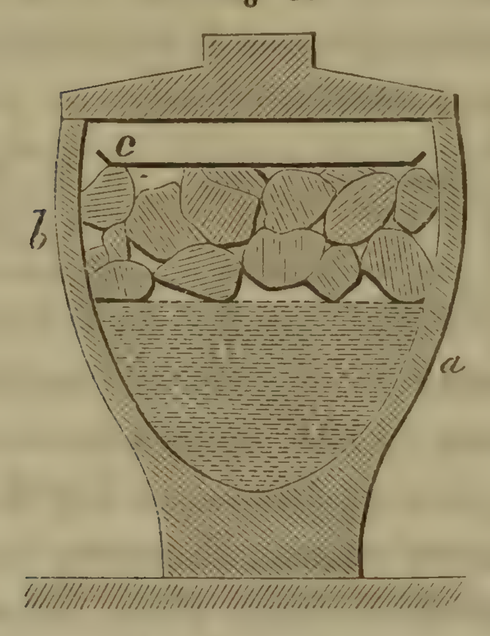
Après le refroidissement la lame n'avait pas changé de position ; elle reposait toujours sur le quartz, elle était fortement altérée, contractée sur elle-même, rugueuse ;

	gr
Elle a pesé.............	0,6130
Son poids initial était....	0,6090
Gain.................	0,0040
Pour 1 de métal........	0,007

XL. Dans une seconde expérience disposée exactement de la même manière, la lame de platine posée sur le quartz la séparant de la brasque silicifère, chauffée pendant quarante-cinq minutes, est devenue rugueuse, très-cassante :

Elle a pesé...............	gr 0,562
Son poids initial était.....	0,556
Gain....................	0,006
Pour 1 de métal.........	0,011

Fig. 5.



XLI. Dans une troisième expérience, une lame de platine, recouvrant les fragments de quartz déposés sur une épaisseur de 1 centimètre au-dessus de la brasque silicifère, a été chauffée pendant quarante-cinq minutes. La surface du métal présentait les caractères de la siliciuration, elle était brillante, très-cassante :

Son poids a été trouvé de	gr 0,462
Poids initial............	0,458
Gain....................	0,004
Pour 1 de métal, silicium	0,009

Le platine a donc acquis 0,007 — 0,009 — 1,011 de silicium, quoique pendant la chauffe il fût placé à distance de la brasque silicifère. A une température plus forte, la sili-

ciuration aurait été plus prononcée, et, si l'on a modéré l'intensité du feu, c'était pour éviter la fusion des lames de platine dont les globules, en pénétrant dans le charbon, eussent rendu la pesée incorrecte.

Tout s'est donc passé comme si du silicium libre en vapeur eût été entraîné par un gaz émanant du mélange de charbon et de silice exposé à un feu violent. L'expérience XXXVIII avait été faite pour s'assurer que le quartz hyalin ne laissait rien dégager qui pût altérer le platine et qu'on pouvait l'employer comme support pour fixer solidement une lame de platine à une certaine distance de la brasque.

Des faits observés dans le cours de ces recherches il résulterait :

1° Que, dans les conditions où l'on a opéré, le platine, le palladium, l'iridium, le ruthénium, chauffés au rouge dans du charbon, n'ont pas été carburés ;

2° Qu'à une température très-élevée la silice est réductible par le carbone ;

3° Que dans un mélange de charbon et de silice (brasque silicifère) chauffé au blanc, et dans lequel on introduit du platine pour le transformer en siliciure, ou à travers lequel on dirige un courant de chlore pour obtenir du chlorure silicique, le platine, le chlore n'exercent pas une action de présence déterminant la réduction de la silice; que leur rôle se borne à s'emparer du silicium au fur et à mesure qu'il est mis en liberté par le carbone.

4° Que si, en calcinant à une haute température de la silice mêlée à du charbon, on ne trouve pas de silicium libre dans le mélange après son refroidissement à l'abri de l'air, c'est que, pendant la calcination, ce métalloïde est entraîné par des gaz dans lesquels domine probablement l'oxyde de carbone, sa stabilité ne paraissant pas être absolue ; et la preuve, c'est qu'on parvient à le saisir, en maintenant au-dessus de la brasque d'où il émane une lame en platine qui le retient à l'état de siliciure.

MÉMOIRE SUR LES ROSANILINES ISOMÈRES;

PAR M. ROSENSTIELH.

En 1868, à la suite de la découverte de la pseudotoluidine, j'ai montré que la fuchsine commerciale ou rouge d'aniline ne résulte pas du concours de deux alcaloïdes seulement, l'aniline et la toluidine, ainsi qu'on avait dû l'admettre alors, mais qu'à ces corps vient s'ajouter la pseudo toluidine, comme l'un des facteurs les plus importants de la production de cette remarquable matière colorante rouge. J'ai indiqué en même temps l'existence de deux isomères, l'un obtenu par l'aniline et la toluidine, l'autre par l'aniline et la pseudotoluidine, dont les propriétés physiques sont si rapprochées, qu'elles ne permettent pas de les distinguer. Cette isomérie délicate, qui réside principalement dans l'isomérie des corps générateurs, a été mise hors de doute par des preuves tirées de la synthèse et de l'analyse.

Le résultat de ce travail a été publié en 1868 [*Comptes rendus*, t. LXVIII, p. 335, et dans ma Thèse de Chimie (1871), Strasbourg, Berger-Levrault]. Néanmoins, et malgré la netteté des preuves, j'ai trouvé utile de reprendre ces anciennes recherches, afin de venir au-devant d'objections que j'ai dû me faire dans ces dernières années, objections tirées de la difficulté que présente la préparation, à l'état de pureté, des alcaloïdes qui ont servi à mes expériences [1]. Les preuves sur lesquelles je m'appuie pour admettre l'existence de plusieurs rosanilines isomères résident dans les moyens que je possède de reconnaître la

---

[1] Voir *Des difficultés que présente la préparation de l'aniline pure*, *loco citato*, t. LXXXII, p. 380.

pureté de mes matières premières, et de déterminer la nature des alcaloïdes dans un mélange. Pour prouver, par exemple, que la rosaniline obtenue avec un mélange d'aniline et de toluidine est différente de celle que produit un mélange d'aniline et de pseudotoluidine, il faut que j'emploie dans le premier cas un mélange exempt de pseudotoluidine, et qu'après avoir régénéré les alcaloïdes de cette rosaniline je fournisse la preuve que ces alcaloïdes ne sont formés que d'aniline et de toluidine. Or j'ai reconnu, dans ces dernières années, qu'il est presque impossible de préparer de l'aniline ne contenant plus de pseudotoluidine; car je possède une réaction très-sensible pour découvrir la présence de ce dernier alcaloïde; dès lors, je dois admettre que l'aniline contient aussi de la toluidine, quand même je ne puis en constater la présence, faute d'une réaction appropriée.

Appliquant ce raisonnement aux deux autres alcaloïdes dont je m'occupe, je dois admettre que, malgré les soins que j'ai mis à leur préparation, chacun contient une petite quantité de ses deux congénères. Il convient dès lors de fixer l'importance de cette cause d'erreur et son influence sur le résultat final.

Après avoir préparé les rosanilines isomères avec des matières aussi pures que l'état actuel de la question permet de le faire, j'en ai régénéré les alcaloïdes par l'acide iodhydrique, et j'en ai déterminé les proportions relatives à l'aide d'une méthode que je décrirai plus loin. J'ai reconnu ainsi que mes premières conclusions étaient justifiées. Mes anciennes expériences, n'ayant pas encore été publiées dans ce Recueil, trouveront naturellement leur place dans ce travail, d'autant plus que je ne les ai pas toutes recommencées; l'analyse immédiate du rouge de toluène et les déterminations de solubilité des rosanilines isomères sont notamment dans ce cas.

J'ai divisé ce Mémoire en deux Parties.

Dans la première, je décris la préparation et les propriétés des diverses rosanilines.

Dans la seconde, je donne la preuve de l'isomérie en régénérant par réduction les alcaloïdes qui ont servi à la formation de chaque rosaniline.

Préparation de l'aniline.

De la benzine, fondant à 5°,5, a été soumise à la cristallisation fractionnée.

Les liquides mères et les cristaux ayant présenté la même température de fusion, j'ai considéré ce produit comme suffisamment pur, et l'ai transformé en aniline par les procédés connus. L'aniline a été saturée par l'acide oxalique, et le sel cristallisé 3 fois dans l'alcool. L'alcaloïde séparé de ce sel ayant encore donné la réaction de la pseudotoluidine, a été exposé à l'air et à la lumière, étalé en mince couche sur du papier buvard, contenu dans un flacon qui a été ouvert et agité de temps en temps. La durée de l'exposition a été de trois mois.

Elle a fortement bruni. Au bout de ce temps, on a retiré l'aniline du papier par distillation dans le vide.

En versant un peu d'acide acétique sur le papier, celui-ci s'est coloré en rose intense; car il s'était formé de la rosaniline par l'oxydation lente des toluidines contenues dans l'aniline.

L'alcaloïde ainsi obtenu donne encore faiblement la réaction de la pseudotoluidine; tous les autres essais que j'ai faits pour préparer une aniline plus pure ont échoué: c'est en conséquence celle-ci qui a servi à la préparation des rosanilines isomères.

Toluidine pure.

De la toluidine cristallisée a été transformée en acétotoluide, laquelle a été cristallisée un grand nombre de fois,

puis décomposée par un alcali. Elle fondait, après dessiccation, à $+45^\circ$, et donnait nettement, mais faiblement, la réaction de la pseudotoluidine.

Préparation de la pseudotoluidine.

Celle-ci a été retirée de la toluidine liquide de M. Coupier à l'aide de l'acide oxalique. Cette matière première a été transformée en nitrate qui a été cristallisé 3 fois, puis transformée en chlorhydrate et cristallisée aussi 3 fois; l'alcaloïde séparé de ce sel a été essayé avec soin à l'aide d'une solution titrée d'acide oxalique; j'y ai constaté l'absence de toluidine, mais la présence de traces d'aniline.

Préparation des rosanilines.

Pour préparer les diverses matières colorantes rouges qui seront étudiées plus loin, j'ai opéré invariablement de la manière suivante, d'après les indications de M. Coupier.

On a mélangé dans une cornue tubulée :

Alcaloïdes..........................	100 parties.
Acide arsénique à 75 degrés B........	160 »

Acide chlorhydrique, une quantité variant de 10 à 20 et 30 parties, selon la proportion de toluidine contenue dans le mélange des alcaloïdes.

L'addition de cet acide a pour but de faciliter la fusion du mélange des arséniates.

La cornue est munie d'un thermomètre et est chauffée dans un bain d'huile, dont on élève la température à 180 degrés C.; les parties volatiles sont condensées dans un récipient.

Il se dégage des vapeurs d'eau qui entraînent avec elles une partie des alcaloïdes. Au bout de trois heures, elles

deviennent moins abondantes, et l'équilibre de température commence à s'établir entre le bain d'huile et la masse fondue. Cette dernière prend peu à peu la consistance d'une masse résineuse, flexible à chaud, cassante à froid; sa couleur est foncée et elle présente des reflets dorés d'autant plus intenses qu'elle-même est plus riche en matière colorante rouge.

Dans ce moment, la réaction est terminée; si la liquidité de la matière le permet, on la coule avec avantage sur une plaque de fonte recouverte de sable ou de craie, pour empêcher l'adhérence. Après le refroidissement, on épuise la cornue par l'eau bouillante; cette opération demande quelques heures. Quand la cornue est vidée, on introduit dans l'eau bouillante la partie de la matière que l'on a coulée sur la plaque de fonte. Il se forme ainsi une dissolution d'un beau rouge, et il reste une matière insoluble pulvérulente d'un noir violacé qu'il faut séparer. La présence de l'acide arsénique, qui jusqu'ici a été utile en facilitant la dissolution, devient dans la suite une cause d'embarras; on sature donc par la craie délayée dans l'eau, puis on filtre le tout avec soin sur un filtre de laine.

Le liquide filtré, qui contient en suspension un peu d'alcaloïde mis en liberté par la craie, est additionné d'une quantité d'acide chlorhydrique correspondant en poids à 10 pour 100 de celui des alcaloïdes employés. Pour isoler la matière colorante de cette dissolution, on ajoute au liquide encore chaud le quart de son volume d'une solution bouillante de chlorure de sodium saturée; 100 grammes d'alcaloïde mis en expérience donnent environ 15 litres de dissolution.

Après quelques jours de repos, la matière colorante précipitée est recueillie sur une toile fine, lavée avec un peu d'eau froide, séchée lentement à l'air, puis enfin à 100 degrés. Une portion notable du produit cependant reste attachée aux parois du cristallisoir. Pour l'en détacher

sans perte, on a recours au tour de main suivant : le cristallisoir est abandonné pendant quelque temps dans un endroit chaud et sec pour amener une dessiccation lente du produit. Une plaque de fonte, chauffée vers 30 à 40 degrés d'abord, finalement à 50 degrés, sert très-bien à cet effet. La matière se fendille et se détache sous forme de plaques qu'il est facile de réunir avec une barbe de plume.

Si, dès le début, la masse avait été chauffée à 50 degrés C. et au-dessus, elle aurait éprouvé un commencement de fusion ; cet accident est très-désagréable, car la matière prend alors une consistance résineuse, elle s'attache fortement aux vases, elle ne sèche plus qu'avec une grande lenteur, et il devient difficile de la détacher sans perte.

Purification des diverses matières colorantes rouges.

La purification en petit des matières colorantes est toujours une opération délicate ; on n'aura pas oublié que c'est là précisément qu'ont échoué les efforts des chimistes qui, avant M. Hofmann, ont essayé de déterminer la constitution des fuchsines.

L'expérience que j'ai acquise par l'analyse immédiate du rouge de toluène m'a conduit à adopter une méthode que je vais décrire ici ; elle est laborieuse, mais elle m'a permis d'atteindre mon but.

100 grammes de matière colorante de premier jet ont été redissous dans l'eau tiède ; il n'est pas avantageux d'opérer à l'ébullition, car ces matières, encore très-impures, fondent en une masse résineuse sur laquelle l'eau n'a plus qu'une action très-lente ; pour éviter cet accident, je me suis servi habituellement d'eau à 50 ou 60 degrés C. La dissolution, débarrassée des substances insolubles par une filtration sur papier suédois, a été additionnée d'une solution chaude et limpide de chlorure de sodium, qui déplace la matière colorante.

Au bout de quarante-huit heures de repos, j'ai trouvé le produit précipité sous forme de petits cristaux, dont quelques-uns, placés sur les parois verticales du cristallisoir, sont assez gros pour qu'on ait pu reconnaître leur forme octaédrique à l'œil nu.

Le produit de cette première précipitation a été lavé à l'eau froide, puis traité successivement par deux portions d'eau chauffée à 60 degrés C. Chacune de ces solutions, saturées à chaud, a déposé des cristaux par refroidissement. J'ai soumis les eaux mères à un essai comparatif de teinture.

Voici comment cet essai de teinture a été exécuté; il a été un moyen commode pour suivre pas à pas la purification du produit. J'ai pris 1 centimètre cube d'eau mère (il contient environ 0,002 de matière colorante), 100 grammes d'eau et 1 gramme de laine blanche; le tout a été enfermé dans un flacon bouché pour éviter l'évaporation, et chauffé pendant deux heures dans l'eau bouillante.

L'examen des échantillons de laine a montré une différence entre les deux eaux mères; la première a donné une nuance plus jaune que la seconde.

Une nouvelle cristallisation et un nouvel essai de teinture m'ont prouvé que le produit n'était pas encore une substance unique. J'ai fait recristalliser une quatrième fois, puis j'ai transformé le chlorhydrate en base à l'aide d'une dissolution de soude caustique. Après un lavage et une dessiccation rapides, la base a été épuisée par l'éther. Ce traitement, qui abrége beaucoup les opérations, a été motivé par la remarque que j'avais faite en étudiant le rouge de toluène, que les fuchsines abandonnent à ce dissolvant diverses substances étrangères.

Après cet épuisement, j'ai reformé le chlorhydrate, que j'ai déplacé de sa dissolution par du chlorure de sodium. Il a fallu, après cela, encore trois cristallisations, suivies de trois essais de teinture et de trois déterminations de solubilité, pour arriver à un principe immédiat pur.

Des 100 grammes de matière il en est resté 26, dans le cas du rouge obtenu avec la pseudotoluidine, qui est plus difficile à épurer que celui fait avec la toluidine.

Avant de procéder à l'analyse de ces produits, ils ont été soumis à l'épreuve suivante :

10 grammes de rouge ont été traités successivement par 2 fois 100 grammes d'eau à 40 degrés C.

Ces dissolutions ont été abandonnées à la cave pendant quarante-huit heures. On en a filtré une petite quantité sur du papier sec; l'eau mère filtrée a été reçue dans un matras taré, puis elle a été pesée, évaporée et séchée finalement à 130 degrés C.

Un essai de teinture fait avec les eaux mères a fourni un autre moyen de contrôle; la concordance de ces deux essais a été considérée comme une preuve de la pureté de la substance.

Action de l'acide arsénique sur les trois alcoloïdes.

L'aniline, traitée par les corps oxydants employés à la fabrication de la fuchsine, ne donne naissance à aucune matière colorante rouge ; ce fait, observé par M. Chambers Nicholson, a été vérifié par MM. Hofmann, Coupier, et depuis par un grand nombre d'observateurs : elle donne des matières violettes ou bleues, à peu près insolubles dans l'eau.

La toluidine, d'après M. Hofmann, ne donne pas de matières rouges dans les mêmes conditions, quand elle est pure ; mais j'ai constaté que, mélangée à la *pseudotoluidine,* ainsi que cela se trouve réalisé dans la *toluidine liquide,* elle donne naissance à une matière colorante que M. Coupier a appelée *rouge de toluène,* et qui est un sel de rosaniline impur, ainsi que cela va être montré plus loin.

La rosaniline contient de l'aniline au nombre de ses générateurs ; l'une des deux toluidines est donc décomposée

par l'agent oxydant et produit de l'aniline; pour déterminer laquelle des toluidines subit cette réaction, j'ai soumis chacune séparément à l'action de l'acide arsénique.

Action de l'acide arsénique sur la toluidine.

J'ai employé, dans ce but, deux échantillons de toluidine : l'un avait été préparé à l'aide de l'oxalate pur; l'autre, à l'aide de l'acétotoluide fréquemment recristallisée; les deux échantillons se solidifiaient à 45 degrés C.

On a pris :

	gr
Toluidine..............	20
Acide arsénique..........	32
Acide chlorhydrique......	6

Ce mélange a été chauffé au bain d'huile à 180 degrés C.; il s'est formé une masse colorée en brun, qui, traitée par l'eau bouillante, a donné une dissolution faiblement colorée en orange (chrysotoluidine?) et un résidu insoluble brun-marron, semblable à celui que la toluidine donne à froid avec les autres oxydants, tels que l'acide chromique, les chlorates, etc. Les *échappés* (¹) ont cristallisé; c'était de la toluidine exempte d'aniline, mais contenant des traces faibles de pseudotoluidine. Cette dernière est-elle le résultat d'une transformation de la toluidine? Je ne saurais le croire; je suis disposé à admettre plutôt que la toluidine employée en avait contenu une trace qui a été concentrée dans les *échappés,* et a pu ainsi être découverte.

Ce double essai montre que ce n'est pas la toluidine qui donne naissance à l'aniline sous une influence oxydante.

(¹) Terme technique qui sert à désigner les alcaloïdes *échappés* à l'action de l'acide arsénique.

Action de l'acide arsénique sur la pseudotoluidine.

La première expérience que j'ai faite avec cet alcaloïde a été entreprise avec l'échantillon même qui m'a servi à déterminer les principales propriétés de la pseudotoluidine. Cet échantillon avait été extrait du chlorhydrate à solubilité vérifiée.

Chauffée avec l'acide arsénique au bain d'huile, la masse s'est colorée en violet, et il s'est trouvé un peu d'aniline dans les *échappés*. J'ai conclu de ce résultat que *la pseudotoluidine* (chauffée avec l'acide arsénique) *se comporte comme l'aniline; elle ne donne pas de matière colorante rouge*. Cette opinion a été publiée : *Comptes rendus,* t. LXVII, p. 45; *Bulletin de la Société chimique de Paris,* t. II, p. 204, 1868; *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse,* p. 547, 1868.

J'ai eu depuis des doutes sur l'exactitude de mon observation, et voici pourquoi : les *échappés* contiennent un peu d'aniline; celle-ci n'a pu être contenue dans la matière première, et j'en ai conclu que c'est la pseudotoluidine qui lui donne naissance. Bientôt après, j'ai constaté qu'un mélange d'aniline et de pseudotoluidine produit, dans les mêmes conditions, une belle matière colorante rouge, que je décrirai plus loin sous le nom de *β-rosaniline.*

Si la pseudotoluidine produit réellement de l'aniline par oxydation dans la première phase de la réaction, dans la deuxième phase elle doit produire la β-rosaniline, c'est-à-dire une matière colorante rouge, et c'est ce que j'ai vérifié par l'expérience. Ce fait est très-important, parce qu'il confirme le résultat de l'analyse immédiate du rouge de toluène; j'ai donc pris des précautions particulières pour ne pas être induit en erreur; et, pour faire partager

ma conviction, je vais décrire ici les expériences qui ont été entreprises.

Il me fallait, avant tout, de la pseudotoluidine d'une pureté absolue. Mais quelle certitude ai-je d'avoir eu jamais en main un produit pur? A l'aide de la solution éthérée d'acide oxalique, je puis, il est vrai, découvrir de petites quantités de toluidine dans son isomère liquide; mais la pseudotoluidine qui a servi à ces déterminations peut encore avoir contenu de la toluidine en proportion telle que l'acide oxalique ait été impuissant à en déceler la présence; et je n'ai absolument aucune donnée qui me permette d'affirmer si ce sont des centièmes ou des millièmes qui pouvaient échapper à l'action de ce réactif. J'ai encore, il est vrai, déterminé la solubilité du chlorhydrate de pseudotoluidine dans l'eau, et elle a été trouvée identique pour différents dépôts; mais je ne sais pas combien de toluidine il faudrait y mêler pour que la solubilité en fût sensiblement modifiée. Il est donc scientifiquement possible que je n'aie jamais vu la pseudotoluidine pure; j'ai eu si souvent occasion de voir dans le courant de ce travail combien il est difficile d'obtenir un produit chimiquement pur, même quand il est cristallisable, que mes scrupules me semblent justifiés. J'ai donc, pour sortir de cette difficulté, préparé de la pseudotoluidine par plusieurs moyens, et j'en ai fait cinq échantillons qui ont été soumis séparément à l'action de l'acide arsénique.

J'ai employé comme matière première une pseudotoluidine dans laquelle l'acide oxalique a décelé la présence de 5 pour 100 de toluidine. Ce corps a été transformé en oxalate, épuisé par l'éther; une portion de l'oxalate de pseudotoluidine ainsi obtenu a été transformée dans la première oxatoluide; celle-ci a été recristallisée dans l'eau, puis décomposée par la soude.

Une autre portion a été transformée en pseudo-acétotoluide (200 grammes) qui, aussi bien cristallisée que l'oxa-

toluide, offre de grandes garanties de pureté; la décomposition de cette substance par la soude a fourni un deuxième échantillon de pseudotoluidine.

Une troisième portion a été transformée en chlorhydrate; celui-ci a été recristallisé deux fois dans l'eau; on a eu soin de troubler la cristallisation et d'essorer la pâte cristallisée sur un entonnoir communiquant avec une trombe aspirante. Le chlorhydrate a été redissous dans l'eau tiède et la solution a été abandonnée au refroidissement lent. On a obtenu ainsi de beaux cristaux incolores et limpides et une eau mère; on a décomposé par la soude : 1° un échantillon de chlorhydrate obtenu par cristallisation troublée; 2° un échantillon des cristaux obtenus dans l'opération que je viens de décrire; 3° un échantillon des eaux mères de la même opération.

J'ai employé pour ces diverses préparations $1^{kg},300$ de pseudotoluidine. L'échelle relativement considérable que j'ai adoptée, ainsi que la variété des dérivés qui ont été préparés, me paraissent être de bonnes conditions pour mettre en évidence une impureté de la pseudotoluidine, dans le cas où cette dernière eût été réellement souillée par la présence d'un autre alcaloïde, quel qu'il soit.

A l'aide de chacun des échantillons, on a préparé le mélange suivant :

Alcaloïde	30^{gr}
Acide arsénique.......	48
Acide chlorhydrique....	9

Les cinq mélanges ont été chauffés au même bain d'huile; ils ont donné du rouge qui a été pesé avec soin. On a obtenu les rendements suivants :

1	2	3	4	5
10,5 p. 100	11 p. 100	10,3 p. 100	12 p. 100	11,7 p. 100

Les différences observées dans les rendements ne sont

pas aussi grandes que celles que l'on constaterait dans deux expériences consécutives. Je conclus de cette expérience :

1° Que les cinq échantillons de pseudotoluidine ont même composition, c'est-à-dire :

2° Qu'ils sont tous les cinq chimiquement purs;

3° Que la pseudotoluidine peut donner seule, sous l'influence des agents oxydants, une matière colorante rouge.

Je rectifie donc, par là, ma première observation qui était erronée, parce qu'elle a été faite sur une échelle trop petite, et qu'elle s'est basée sur une expérience inachevée.

Un fait important est établi par les expériences comparables que je viens de décrire; c'est que la pseudotoluidine produit, sous l'influence d'un corps oxydant : 1° de l'aniline; 2° l'aniline, agissant sur la pseudotoluiduine, donne naissance à une matière colorante rouge qui, au moins au point de vue de ses composants, est différente de la rosaniline de M. Hofmann.

Production de la matière colorante rouge au moyen d'un mélange d'aniline et de pseudotoluidine.

J'ai traité par le procédé habituel un mélange d'aniline et de pseudotoluidine, et j'ai obtenu le meilleur rendement en employant parties égales des deux alcaloïdes. En augmentant la proportion d'aniline, le rendement baisse plus rapidement que quand on augmente celle de la pseudotoluidine.

Je démontrerai plus loin que la matière colorante obtenue par ces mélanges est identique avec celle que produit la pseudotoluidine seule; je la désignerai sous le nom de *rosaniline* β; dans les publications antérieures je l'ai aussi désignée sous le nom de *pseudorosaniline*.

β-*rosaniline* : $C^{20} H^{19} N^3 H^2 O$.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	75,2	75,2
H.....	6,7	6,6
N.....	13,2	13,1

Cette base est difficile à obtenir cristallisée, j'ai réussi cependant en employant le procédé suivant : après avoir précipité la base par la potasse en solution très-étendue à 60 degrés C., on a filtré pour séparer le précipité et l'on a abandonné le liquide clarifié au refroidissement très-lent. Il se dépose ainsi des cristaux blancs, grenus, qui constituent la base dans son plus grand état de pureté. La forme des cristaux n'a pas pu être déterminée. Le rendement est très-faible ; je n'ai pas eu assez de produit pour l'analyser ; les analyses qui figurent en tête de ce paragraphe ont été obtenues à l'aide de la base simplement précipitée, séchée dans l'éther anhydre que l'on a fréquemment renouvelé ; finalement ce dernier a été déplacé par un courant d'hydrogène pur et sec, chauffé à 100 degrés C. Au moment de la dessiccation il s'est produit un effet singulier : le précipité s'est tout à coup dilaté de manière à tripler de volume, et il s'est transformé en une masse spongieuse formée de pellicules minces translucides et rosées ; les choses se sont passées comme si l'éther s'était combiné à la base pour former une substance instable, d'où l'éther se serait brusquement séparé vers 100 degrés C.

Quoi qu'il en soit, la nature chimique de la β-rosaniline n'en a pas été changée, ainsi que l'atteste l'analyse. Cette base ne se transforme pas en paillettes cristallines si l'on prolonge son séjour dans l'eau chaude ; elle se distingue en ceci de la rosaniline α.

La β-rosaniline est aussi insoluble dans l'éther que la précédente. J'ai fait à ce sujet un essai comparatif auquel

j'ai attaché beaucoup d'importance. Chacune des deux bases a été chauffée avec de l'éther, de façon à faire bouillir ce dernier sous une pression de 10 centimètres de mercure en sus de la pression atmosphérique.

40 grammes de la dissolution éthérée, évaporée dans des matras tarés et dans un courant d'hydrogène sec et pur, ont laissé un résidu rose à peine visible, et dont le poids n'a pu être accusé par la balance. Les deux rosanilines ont donné le même résultat; elles sont donc d'une insolubilité égale. Sous l'action de la chaleur et à l'égard des réactifs, la β-rosaniline se comporte comme la rosaniline α.

Chlorhydrate de β-rosaniline : β-$C^{20}H^{19}N^{3}ClH$.

Le produit séché à 130 degrés contient :

	Trouvé.	Calculé.
C	71,4	71,1
H	6,1	5,9
N	12,4	12,4
Cl	9,0	10,5

Ces chiffres sont satisfaisants, sauf celui du chlore, qui est de 1,5 pour 100 trop bas. L'analyse répétée 3 fois a donné les mêmes résultats.

J'ai dû renoncer à sécher le produit à 130 degrés, puisqu'il s'altérait trop. Pour obtenir la dessiccation à basse température de ce corps, qui est assez hygrométrique, j'ai fait digérer le chlorhydrate dans l'éther anhydre, et j'ai renouvelé plusieurs fois ce liquide. Finalement ce dernier a été déplacé par un courant d'acide carbonique sec chauffé à 60 degrés C.; au bout de cinq heures, le poids du produit est resté constant. La combustion a donné alors les résultats saivants, qui correspondent à la formule

$$C^{20}H^{19}N^{3}.ClH,H^{2}O.$$

	Trouvé.	Calculé.
C	68,1	67,5
H	6,1	6,2
N	11,7	11,8
Cl	9,9	10,0

D'après ces résultats, ce chlorhydrate retiendrait une molécule d'eau de cristallisation. L'analyse du produit séché à 130 degrés prouve qu'il contient un peu d'oxygène. On peut admettre que l'eau de cristallisation, en se dégageant, entraîne une portion de l'acide chlorhydrique et se substitue à lui en partie. Ce sel, chauffé vers 80 degrés, subit un commencement de fusion; il prend l'aspect d'une résine verte à éclat métallique. Le même phénomène a lieu au contact de l'eau bouillante; comme cette demi-fusion entrave beaucoup l'action du dissolvant, je me suis servi d'eau chauffée à 60 degrés C. pour préparer les dissolutions.

J'ai étudié la solubilité de ce sel dans l'eau, comparativement à celle de chlorhydrate de rosaniline α. Voici le résultat :

	Quantité dissoute dans 1000 parties d'eau.	
Température.	Chlorhydrate de rosaniline α.	Chlorhydrate de rosaniline β.
6°	1,85	1,83
9°	2,41	2,40

Ces sels avaient été desséchés à 130 degrés C.

La dissolution aqueuse de chlorhydrate de rosaniline β est d'une couleur rouge de fuchsine; il teint, comme cette dernière, la laine et la soie sans mordant et en nuances identiques. J'ai comparé, par un essai de teinture fait avec précision, le pouvoir colorant et la nuance que produisent les deux chlorhydrates, et je les ai trouvés identiques.

Production du rouge au moyen d'un mélange d'aniline et de toluidine.

La formation du rouge dans ces conditions a été démontrée par M. Hofmann. Le produit de cette réaction a été considéré comme identique avec la rosaniline, qui forme la base de la fuchsine ; je démontrerai plus loin qu'il en est simplement isomère. En avril 1866, j'ai déterminé les conditions du rendement maximum à l'aide de mélanges en proportions diverses d'aniline et de toluidine. (*Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse;* 1866, p. 264.)

Avec toluidine	80 part.,	aniline	20 part.,	on a eu	des traces de rouge.
»	75	»	25	»	3,6 p. 100.
»	50	»	50	»	22,4 »
»	25	»	75	»	11,1 »
»	66	»	34	»	5,2 »
»	33	»	67	»	17,6 »

Sans attacher à ces chiffres une importance exagérée, on constate au premier coup d'œil ce résultat : c'est que la toluidine peut contenir 20 pour 100 d'aniline sans donner une quantité pondérable de rouge. Les quatre premiers chiffres ont été obtenus dans une seule expérience; ils sont comparables entre eux; on y voit que, dans le cas où il y a 25 pour 100 de toluidine, le rendement en rouge est la moitié de celui qui a été obtenu avec un mélange contenant 50 pour 100 de toluidine. Si la proportion de celle-ci s'accroît et atteint 66 et 75 pour 100, le rendement tombe brusquement à 5,2 et 3,6 pour 100.

Enfin on obtient un rendement meilleur quand l'aniline domine, c'est-à-dire quand elle dépasse les 50 pour 100, que si c'est la toluidine qui dépasse ce chiffre.

L'équation par laquelle on représente la formation de la rosaniline demande 2 molécules de toluidine pour 1

d'aniline; en poids, sensiblement 2 parties de la première pour 1 de la seconde. En pratique, les choses se passent différemment : le rendement maximum a été atteint par parties égales d'aniline et de toluidine; cela tient à ce que toute la quantité d'acaloïde qu'on met en présence de l'acide arsénique ne se transforme pas; une certaine quantité distille avec les vapeurs d'eau; en petit, environ 20 pour 100; ces *échappés* sont en majeure partie formés d'aniline.

J'ai dit que je n'attache pas une valeur absolue à ces chiffres; en effet, chaque manipulateur en obtiendra d'autres; la manière de conduire le feu, le moment où l'on interrompt l'opération, enfin la forme de la cornue et la quantité de matière sur laquelle on opère ont une trop grande influence sur le résultat. Je considère seulement les chiffres donnés plus haut comme *comparables*, parce qu'ils ont été obtenus, les quatre premiers du moins, dans une même expérience.

Je désignerai cet isomère sous le nom de *α-rosaniline*

α-rosaniline, $C^{20}H^{19}N^{3}.H^{2}O$.

	Trouvé.	Calculé.
C................	75,1	75,2
H................	6,7	6,6
N................	13,3	13,1

Elle se prépare en mêlant des solutions de potasse pure et de chlorhydrate pur, préalablement chauffées à 60 degrés C. Le précipité, amorphe au premier moment, devient peu à peu cristallin par sa digestion à chaud dans le liquide d'où il vient de se déposer.

Cette α-rosaniline est incolore; elle devient rose à l'air; elle est fort peu soluble dans l'eau, qu'elle colore en jaune peu intense. Elle se dissout bien dans l'alcool; l'éther n'en dissout que des traces. Chauffée en petite quantité et brus-

quement, elle répand quelques vapeurs violettes; la plus grande partie se charbonne.

La rosaniline α est une base forte, elle déplace l'ammoniaque de ses sels; elle forme avec les acides des combinaisons monoacides rouges et des combinaisons triacides jaunes et déliquescentes. Les agents réducteurs décolorent la dissolution de ses sels; la coloration primitive revient lentement à l'air (leucaniline).

Le *chlorhydrate de rosaniline* α a été obtenu cristallisé en petits octaèdres assez nets, en refroidissant lentement sa dissolution contenant un peu de chlorure de sodium.

Les cristaux présentent la couleur verte et l'éclat métallique de la fuchsine. Soumis à l'action de la chaleur, il ne fond pas s'il est sec; à une température voisine de 100 degrés, ce sel perd une certaine quantité d'eau, et même un peu de chlore; on peut le chauffer à 175 degrés sans lui faire subir une décomposition plus avancée.

J'ai étudié sa solubilité dans l'eau, et je me suis servi de ce caractère pour m'assurer de sa pureté.

A 6°	1000 parties d'eau pure en dissolvent	1gr,85
9	»	2,4
16	»	2,7
22	»	3,1

La pesée a été faite après la dessiccation à 130 degrés C.

Des traces de chlorure de sodium modifient sensiblement la solubilité du chlorhydrate de rosaniline α.

L'analyse de ce corps, séché à 130 degrés C., correspond à la formule

$$C^{20}H^{19}N^{3}Cl\,H.$$

	Trouvé.	Calculé.
C.	70,9	71,1
H	6,1	5,9
N	12,5	12,4
Cl.	9,9	10,5

Ces chiffres sont satisfaisants, sauf celui qui correspond au chlore. L'analyse a donné 2 fois les mêmes résultats; j'attribue la perte de chlore à l'action de l'air chaud pendant la dessiccation.

Production du rouge au moyen d'un mélange de toluidine et de pseudotoluidine.

Ce mélange donne naissance au *rouge de toluène;* il constitue la toluidine liquide, introduite dans le commerce par M. Coupier, l'habile industriel qui, le premier, a su séparer régulièrement et en grand la benzine du toluène. La toluidine liquide a été le point de départ de tout ce travail; pour ce motif, j'ai dirigé spécialement mon attention sur la matière colorante rouge obtenue pour l première fois par M. Coupier, et considérée à l'origine, comme une matière différente de la *fuchsine,* parce que son mode de préparation excluait la présence de l'aniline, alcaloïde indispensable à la formation de cette matière colorante.

Les rendements obtenus avec la toluidine liquide sont variables; ils atteignent 39 à 40 pour 100 d'après mes essais; 45 pour 100 d'après M. Coupier. Ces variations dépendent surtout de la proportion des deux alcaloïdes.

J'ai obtenu en moyenne les résultats suivants :

Toluidine.	Pseudotoluidine.	Rouge de toluène.
67	33	18 p. 100
50	50	35 »
33	67	41 »

On ne doit donner à ces chiffres qu'une valeur relative, ainsi que je l'ai expliqué plus haut; car les rendements obtenus dans deux expériences consécutives présentent souvent de grands écarts.

Néanmoins on voit : 1° que la présence d'un excès de toluidine abaisse le rendement.

2° Toutes choses égales d'ailleurs, la toluidine liquide produit plus de rouge que les mélanges dont il a été question plus haut.

Propriétés du rouge de toluène.

Le rouge de toluène se présente sous forme d'une poudre verte, à reflets métalliques ; il paraît être amorphe, ce sont de petites plaques à cassure brillante ; après plusieurs cristallisations, on peut reconnaître à la loupe la présence de petits octaèdres. Chauffé vers 60 degrés C., le rouge de toluène qui a séjourné quelque temps à l'air éprouve un commencement de fusion, il prend l'aspect d'une résine à reflets métalliques ; cette fusion est due à la présence d'une certaine quantité d'eau hygrométrique, et sans doute aussi à la présence de matières étrangères de consistance résineuse. Vers 140 degrés C., le rouge de toluène s'altère ; il se dégage des vapeurs d'acide chlorhydrique en petite quantité ; le produit perd de son poids d'une manière constante, mais très-lentement.

Le rouge de toluène est soluble dans l'eau et l'alcool ; le litre d'eau en dissout de 4 à 6 grammes à la température moyenne de 15 degrés C. La dissolution est rouge comme celle de la fuchsine, et elle en possède aussi toutes les propriétés chimiques.

Elle teint la laine et la soie directement et sans mordant, en un rouge dont la nuance est plus bleue que celle de la fuchsine : ce caractère est peu recherché par l'industrie.

Le rouge de toluène est un chlorhydrate ; en présence des acides, sa nuance passe au violet terne, puis au jaune ; il forme avec le chlorure de platine un sel double, de couleur pourpre, peu soluble, et que l'eau décompose.

Les alcalis décolorent les dissolutions de rouge de to-

luène; il se précipite une base peu colorée, formant des sels rouges, solubles dans l'eau.

La base fraîchement précipitée, agitée avec de l'éther, s'y dissout en partie, et communique au dissolvant une coloration jaune ainsi que des reflets verts, qui rappellent par leur magnifique fluorescence l'aspect du vert d'urane. Ce phénomène remarquable a longtemps attiré mon attention; je croyais y voir une propriété caractéristique du rouge de toluène. La dissolution éthérée abandonne par l'évaporation une substance peu colorée, qui se dissout dans les acides avec une belle couleur rouge. Les réducteurs décolorent le rouge de toluène et le transforment en une substance analogue à la leucaniline découverte par M. Hofmann.

Enfin le rouge de toluène peut être transformé en matières violettes, bleues et vertes, par les méthodes usitées dans l'industrie.

Par l'ensemble de ces propriétés, cette matière colorante se rapproche donc beaucoup de la fuchsine. Elle en diffère cependant par deux caractères qui m'ont guidé dans les recherches suivantes : solubilité de la base dans l'éther; on sait que la rosaniline est insoluble dans ce dissolvant; solubilité plus grande du chlorhydrate dans l'eau; le litre d'eau ne dissout que 2 ou 3 grammes de sel de rosaniline, tandis qu'elle dissout à peu près le double de rouge de toluène.

En ajoutant à ces caractères chimiques l'origine spéciale de cette matière colorante, laquelle est produite par un alcaloïde ne contenant pas d'aniline, on est porté tout naturellement à y voir un homologue supérieur de la rosaniline.

Analyse immédiate du rouge de toluène.

J'ai utilisé surtout la solubilité du rouge de toluène dans

l'eau pour le séparer des matières qui auraient pu y être mélangées, et son insolubilité dans l'eau contenant du chlorure de sodium pour le précipiter de nouveau de ses dissolutions.

J'ai opéré sur 369 grammes de rouge de toluène, qui avait été préparé par M. Coupier, d'après le procédé décrit au commencement de ce Mémoire.

La matière a été dissoute dans 20 litres d'eau à 60 degrés C.; la dissolution a été filtrée et abandonnée au refroidissement. Il s'est déposé 196 grammes de cristaux; il est donc resté dans les eaux mères 173 grammes de substance. Ces cristaux ont été desséchés et analysés.

	1	2	3	4	5
C........	72,7	72,6	»	»	»
H........	6,3	6,5	»	»	»
N........	»	»	11,5	11,5	»
Cl	»	»	»	»	9,3

Si cette matière pouvait être considérée comme pure, on aurait pu conclure de ces analyses qu'elle est un homologue supérieur de la rosaniline. On peut se convaincre du fait en comparant cette composition centésimale à celle qui correspond aux formules suivantes :

	Rosaniline	Homologues supérieurs	
	$C^{20}H^{19}N^3, ClH$.	$C^{22}H^{23}N^3ClH$.	$C^{23}H^{25}N^3ClH$.
C......	71,1	72	72,7
H......	5,9	6,6	6,8
N......	12,4	11,5	11
Cl.....	10,5	9,7	9,4

Cette comparaison laisse le choix entre les deux dernières formules; la dernière surtout s'accorde passablement avec les chiffres donnés par l'analyse.

Cependant cette formule demanderait le concours de 1 molécule de toluidine et de 2 molécules de xylidine :

$$C^7H^9N + 2\,C^8H^{11}N - 6\,H = C^{23}H^{25}N^3.$$

D'où viendrait la xylidine? Comme elle ne préexiste pas dans la toluidine liquide, on ne pourrait se rendre compte de sa présence qu'en admettant qu'elle se forme pendant la réaction, aux dépens de l'une des deux toluidines, qui se dédoublerait en aniline et en xylidine :

$$2(C^7H^9N) = C^6H^7N + C^8H^{11}N.$$

Ce dédoublement n'a pas été constaté par l'expérience, et la formule trouvée plus haut ne peut être acceptée que sous toute réserve.

En effet, la matière soumise à de nouvelles cristallisations a changé simultanément de solubilité dans l'eau et de composition centésimale. Deux cristallisations successives ont réduit la quantité de rouge de toluène à 78 grammes. Afin de ne pas perdre ce qui était contenu dans les eaux mères diverses, on les a traitées, séparément chacune, de la manière suivante :

L'eau mère a été portée à l'ébullition, et additionnée du cinquième de son volume d'eau salée chaude; on a abandonné au refroidissement; le précipité cristallin, qui a été séparé par ce moyen, recueilli, lavé, pesé, redissous, recristallisé, et les eaux mères provenant de ce traitement ont été de nouveau précipitées par le chlorure de sodium. On a obtenu ainsi finalement 5 portions de matière cristallisée, pesant ensemble 225 grammes, ainsi que 4 portions d'eaux mères, d'où la matière colorante avait été extraite à l'aide du chlorure de sodium. J'ai résumé ces opérations dans le tableau ci-contre; cette disposition me dispense d'entrer dans les détails de ces opérations longues et désagréables.

<table>
<tr><td colspan="9">MATIÈRE EMPLOYÉE : 369 GRAMMES.</td></tr>
<tr><td colspan="5">Cristaux : 196 grammes,
redissous dans l'eau pure.</td><td colspan="4">En dissolution : 173 grammes,
précipité par le chlorure de sodium.</td></tr>
<tr><td colspan="3">Cristaux : 170 grammes
redissous dans l'eau pure.</td><td colspan="2" rowspan="2">En dissolution :
26 grammes,
précipité
par
le chlorure de sodium.</td><td colspan="3">Cristaux : 94 grammes,
redissous dans l'eau pure.</td><td rowspan="3">Perte :
79gr</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Cristaux :
78gr.
Solubilité :
1kg eau à 21°,4
2gr,8.</td><td colspan="2">En dissolution :
92 grammes,
précipité
par
le chlorure de sodium.</td><td rowspan="2">Cristaux :
55gr.</td><td colspan="2">En dissolution :
39 grammes,
précipité
par
le chlorure de sodium.</td></tr>
<tr><td>Cristaux :
60gr.</td><td>Perte :
32gr.</td><td>Cristaux :
7gr.</td><td>Perte :
19gr.</td><td>Cristaux :
25gr.</td><td>Perte :
14gr.</td></tr>
</table>

Par l'ensemble de ces cristallisations méthodiques, on a éliminé en définitive 144 grammes de matière, dont la nature sera déterminée plus loin ; cette matière est restée en dissolution dans les eaux mères salées.

Quant aux 5 portions de rouge cristallisé, voici ce qu'on en a fait : chacune a été redissoute séparément, et l'on en a déterminé la solubilité dans l'eau. Les chiffres qui ont été obtenus diffèrent peu entre eux ; ils oscillent entre $2^{gr},8$ et $3^{gr},1$ de matière dissoute dans 1 kilogramme d'eau à la température ambiante.

Ces différentes portions de cristaux ont encore été soumises à un essai par voie de teinture, qui a confirmé l'essai des solubilités ; les nuances obtenues étaient à peu près identiques entre elles et avec celles d'un échantillon de chlorhydrate de rosaniline qui avait servi de type.

Après cet essai, démontrant l'identité des diverses fractions, on a réuni ces dernières, on les a recristallisées dans de l'eau salée ; on a obtenu 220 grammes de cristaux secs et lavés. La perte n'a plus été que de 5 grammes, perte insignifiante, qui est un gage de la pureté du produit.

L'analyse élémentaire de cette matière, séchée à 130 degrés C., a donné les résultats suivants :

	1	2	3	4	5	Chlorhydrate de rosaniline $C^{20}H^{20}N^3Cl$.
C....	70,9	70,6	»	»	»	71,1
H....	6,7	6,3	»	»	»	5,9
N....	»	»	12,6	»	»	12,4
Cl....	»	»	»	9,9	9,8	10,5

Cette composition, rapprochée de celle du chlorhydrate de rosaniline, ne laisse plus de doute sur la nature de ce produit. Cependant il faut remarquer que les quantités d'hydrogène et de chlore obtenues s'écartent de celles demandées par la formule : c'est une observation que j'ai eu souvent l'occasion de faire dans la suite de ce travail. Le

chlorhydrate de rosaniline retient opiniâtrément une certaine quantité d'eau, qu'il ne perd qu'à une température élevée; mais en même temps il s'altère, et une certaine quantité de chlore se dégage sous forme d'acide chlorhydrique.

Ainsi le rouge de toluène, après une série de cristallisations méthodiques, donne un produit qui offre avec le chlorhydrate de rosaniline les plus grandes analogies.

J'ai fait voir plus haut que la pseudotoluidine sous l'influence de l'acide arsénique donne naissance à de l'aniline; celle-ci concourt, avec les deux toluidines, à produire la rosaniline. Dans cette réaction il ne se dégage pas de gaz; il est donc possible qu'il puisse se former en même temps que l'aniline un alcaloïde ou un autre produit complémentaire, par conséquent plus riche en carbone. Ce composé doit se trouver parmi les produits de la réaction; le plus simple qui puisse se former est la xylidine. J'ai formulé plus haut cette réaction. Les premières analyses m'avaient déjà amené à cette conclusion. Les cristallisations répétées ayant éliminé ce produit, j'ai dû naturellement penser que le rouge de toluène brut pourrait être un mélange de deux matières rouges, l'une la rosaniline, l'autre un homologue dérivé de la xylidine. Ce dernier, s'il existait, devait se trouver dans les eaux mères salées : c'est là que je devais le rechercher.

Ces eaux mères présentaient l'aspect suivant :

Elles étaient colorées en rouge-orange à froid, et en rouge-fuchsine à chaud; en même temps il s'y était formé un petit dépôt d'une matière violacée, fort peu soluble dans l'eau et en tout semblable à ces matières violettes insolubles, dont on observe toujours la formation à côté de celle de la fuchsine.

Ces eaux mères ont été concentrées dans une chaudière à double fond, chauffée à la vapeur. On a obtenu une masse pâteuse, très-colorée, formée surtout de chlorure de

sodium; afin d'en séparer la matière colorante, on a traité cette pâte cristalline avec de l'alcool absolu, à plusieurs reprises. Cette opération a donné un résidu composé de chlorure de sodium, un peu coloré en violet, et une dissolution alcoolique, dont il s'est déposé une matière poisseuse de couleur foncée, de laquelle il m'a été impossible de rien séparer de cristallisé. J'ai dû renoncer à son analyse immédiate. Cependant, avant d'abandonner cette matière, je l'ai traitée par une dissolution de soude caustique, afin de mettre en liberté les alcaloïdes qui auraient pu s'y trouver à l'état de sels; j'ai distillé avec de l'eau. Dans les alcaloïdes huileux que j'ai obtenus, j'ai pu aisément constater la présence de l'aniline et des deux toluidines. Ces produits avaient sans doute échappé à l'action de l'acide arsénique.

N'ayant pu obtenir la matière complémentaire que je cherchais, je me suis vu contraint de recommencer ce travail. Il m'importait, en effet, d'examiner la partie de la base du rouge qui se dissout dans l'éther, afin de voir si ce n'est pas là peut-être que je trouverais l'homologue dont la formation me paraissait probable.

Analyse immédiate de la base du rouge de toluène.

M. Coupier m'avait envoyé la base du rouge de toluène à l'état cristallisé. Ce produit, examiné à la loupe, s'est montré formé de cristaux incolores, durs, mélangés avec des flocons rouges, amorphes. Comme les essais préliminaires m'avaient appris que ce corps se dissolvait dans l'éther, j'ai voulu en déterminer la solubilité. Il a été mis en digestion avec de l'éther chaud, et l'on a laissé refroidir à 15 degrés C.; $85^{gr},310$ de cette dissolution ont laissé un résidu qui, séché à 110 degrés C., a pesé $1^{gr},970$. D'après cet essai, 100 grammes d'éther dissolvent, à 15 degrés C., $2^{gr},364$ de base du rouge de toluène.

Ce corps présentait l'aspect d'une masse résineuse, légèrement colorée en jaune-orange et transparente; il s'est dissous facilement dans l'acide acétique faible, avec une belle couleur rouge-fuchsine.

Pour contrôler cet essai de solubilité, j'ai fait une expérience inverse : $2^{gr},364$ de base cristallisée ont été mis en digestion à chaud dans 100 grammes d'éther. Si la matière avait été un principe immédiat unique, tout aurait dû se dissoudre. Il n'en a rien été; malgré une digestion prolongée, il ne s'est presque rien dissous. La partie soluble dans l'éther ne formait, d'après cela, qu'une faible fraction de la matière que j'avais sous la main; j'ai cherché aussitôt à m'en procurer une quantité suffisante. Je me suis assuré, à l'aide de quelques expériences faciles à faire, que cette matière soluble ne se forme pas aux dépens de la matière insoluble, par l'action de l'air, à froid ou à chaud, ou par celle de l'acide carbonique. J'ai constaté qu'un produit, une fois épuisé à l'éther, reste désormais insoluble dans ce véhicule. La partie qui refuse de se dissoudre est colorée en rose; elle rappelle l'aspect de la rosaniline de M. Hofmann.

L'analyse élémentaire montre en effet l'identité de sa composition avec celle de cette base :

	Analyse.			Calcul.
	I.	II.	III.	$C^{20}H^{19}N^{3}H^{2}O$.
C...........	75,0	75,1		75,2
H...........	6,9	6,8		6,6
N...........			13,1	13,1

Ce résultat est complétement d'accord avec ce qui a été observé lors de l'analyse immédiate du rouge de toluène. La matière colorante rouge est en grande partie formée de rosaniline. Restait à examiner la partie soluble dans l'éther; afin de m'en procurer une quantité suffisante, j'ai

précipité du rouge de toluène de premier jet par la soude ; la base obtenue a été mélangée à une forte proportion de sable pour augmenter la surface d'action du dissolvant, puis ce mélange a été épuisé à l'éther.

Après avoir éliminé le dissolvant, il est resté un résidu translucide fortement coloré ; cette partie représente les 36 pour 100 du poids de la base du rouge qui a servi à cette préparation. Elle a été transformée en chlorhydrate, lequel a été déplacé de sa dissolution par du chlorure de sodium. La matière obtenue par cette opération présentait l'aspect d'une fuchsine très-impure ; sa consistance poisseuse en rendait le maniement très-difficile et y dénotait la présence de beaucoup de substances incristallisables. Pour en faire l'analyse immédiate, j'ai eu recours aux épuisements méthodiques et fractionnés, à l'eau tiède.

La première dissolution a donné, par refroidissement,

un dépôt pesant........................	12	grammes.
La deuxième........................	16	»
La troisième........................	7	»
Total.......	35	»

Comme j'avais opéré sur 70 grammes de matière, la moitié était restée dans les eaux mères.

J'ai déterminé la solubilité de chacun de ces trois dépôts dans l'eau.

Numéros des dépôts.	Température.	Quantité dissoute dans 1000 grammes d'eau pure.
	o	gr
1...............	14,5	12,6
2...............	12,7	11,18
3...............	12,7	9,56

Ces expériences ont montré d'abord que la solubilité de ce corps est notablement plus grande que celle du chlorhydrate de rosaniline ; elles ont montré ensuite que les trois dépôts ne sont pas identiques entre eux. Chacun de

ces dépôts a été redissous dans un peu d'eau tiède et abandonné à la cristallisation.

Le premier dépôt a donné $11^{gr},4$ de produit cristallisé;
Le deuxième » $2^{gr},6$ »

Il est resté $13^{gr},4$ dans les eaux mères, dont le volume était dans ce cas de 1 litre.

Le troisième dépôt a donné $2^{gr},9$ de produit cristallisé; il en est resté $4^{gr},1$ dans les eaux mères. On a déterminé la solubilité de chaque dépôt.

Numéros des dépôts.	Température.	Quantité dissoute dans 1000 grammes d'eau pure.
1	16°	$12^{gr},3$
2		11,7
3		11,7

Le produit, dont la solubilité est $11^{gr},7$, a été analysé.

	Analyses. I.	Analyses. II.	Calcul. $C^{20}H^{20}N^{3}Cl$.
C	70,8	71,4	71,1
H	6,5	6,0	5,9

L'analyse I est celle du produit séché à 110 degrés; l'autre appartient à un produit séché à 130 degrés C.

Le résultat de cette analyse a été tout à fait inattendu; on voit que la composition de ce rouge offre, avec celle du chlorhydrate de rosaniline, l'analogie la plus complète. La composition centésimale est la même, la solubilité est différente; cela pouvait être un isomère; la détermination de la solubilité de la base dans l'éther offrait de l'intérêt à ce point de vue; c'était un autre caractère distinctif à ajouter à celui de la solubilité du sel. Ayant transformé en base ce qui m'est resté de ce produit, je reconnus à mon grand étonnement que cette base ne se dissolvait pas plus dans l'éther que la rosaniline elle-même. Il y avait eu là

une transformation très-curieuse et qui, pour le moment, me paraissait inexplicable. J'avais trop peu de matière de solubilité identique pour continuer à la fractionner; mais il m'était resté le premier dépôt, dont la solubilité avait peu varié par les deux premières cristallisations. Ce dépôt a été cristallisé encore 3 fois, et j'ai vu tomber sa solubilité à $6^{gr},2$ ($18^{\circ},4$ C.), puis à $4^{gr},5$ — ($19^{\circ},1$ C.), puis enfin à $4^{gr},8$ ($23^{\circ},4$ C.)

Ce dernier chiffre se confond sensiblement avec celui qui exprime la solubilité du chlorhydrate de rosaniline à la même température. La base isolée de ce sel est de même insoluble dans l'éther.

Pour voir quelle est la modification subie par la couleur de ce chlorhydrate, j'ai fait un essai de teinture.

On a pris 200 centimètres cubes d'eau, $0^{gr},016$ de rouge cristallisé, $3^{gr},4$ de laine; on a teint comparativement avec un échantillon de fuchsine type. La laine s'est teinte en un rouge violacé et paraissant par là un peu plus intense qu'avec la fuchsine; cette dernière a donné une nuance plus pure, moins violacée.

L'essai de teinture montre que l'épuration de ce rouge n'a pas encore été complète; mais le défaut de matière a empêché de continuer à fractionner ce produit.

Je reviens maintenant aux diverses eaux mères obtenues. J'ai réuni celles des deux premières cristallisations et j'en ai précipité la matière colorante par le chlorure de sodium. J'ai obtenu ainsi 35 grammes de matière, contenant la portion la plus soluble du rouge. Je l'ai traitée par l'eau froide, en quantité insuffisante pour dissoudre le tout; après quelques heures de contact, j'ai déterminé la quantité de matière entrée en dissolution. La solubilité a été trouvée telle qu'à $17^{\circ},3$ C. 1 kilogramme d'eau en aurait dissous $74^{gr},1$.

La substance retirée de ces eaux mères était donc beaucoup plus soluble que le chlorhydrate de rosaniline.

Ce qui ne s'était pas dissous dans l'eau froide a été repris par l'eau chaude et a été cristallisé; la solubilité est telle que, à 17°,3, 1 kilogramme en aurait dissous 158 grammes.

Cette solubilité, relativement considérable, n'était pas due à un état de sursaturation; j'avais pris les précautions nécessaires pour éviter cet accident. Ce qui s'est dissous en telle abondance est une matière incristallisable, que le chlorure de sodium précipite sous forme de masse résineuse de couleur foncée, dont l'analyse ne m'a pas paru pouvoir être entreprise avec fruit. J'avais déjà obtenu une masse analogue comme résidu final de mes expériences sur le rouge de toluène lui-même; j'ai pu constater qualitativement qu'il y a là un mélange de matières colorantes jaunes, brunes, violettes, qui offre la plus grande analogie avec ce que les fabricants de couleur d'aniline connaissent sous le nom de *cerises*, et qui est un produit secondaire de la fabrication de la fuchsine. Ce produit est incristallisable et de peu de valeur. J'ai constaté, dans cette matière, la présence de sels d'aniline et de pseudotoluidine.

L'examen de la base du rouge de toluène m'a donc, en définitive, conduit au même résultat que l'analyse du rouge lui-même. La base se comporte comme un mélange de rosaniline, avec une faible quantité de matières incristallisables et d'alcaloïdes huileux parmi lesquels on constate ceux qui ont servi à sa formation.

Quant à la solubilité de cette base dans l'éther, qui m'a fait croire si longtemps à l'existence d'une matière homologue de la rosaniline, je crois qu'elle s'explique par la présence des alcaloïdes libres, ceux-ci agissent en dissolvant eux-mêmes la rosaniline; ils augmentent donc sa solubilité dans l'éther; je me suis assuré de ce fait par un essai direct.

Les cristallisations successives éliminant les sels étrangers, il est naturel que les propriétés des sels de rosaniline

apparaissent peu à peu. La fluorescence de la solution éthérée, que j'avais considérée comme un caractère distinctif du rouge de toluène, diminue aussi à mesure que la purification devient plus complète; elle est donc due à une petite quantité de matière étrangère que je n'ai pas cherché à isoler.

On voit par les expériences que je viens de décrire combien le maniement de ces matières colorantes est pénible et délicat, combien il faut peu de matières étrangères pour changer leurs propriétés ou au moins pour les masquer.

Je n'ai pas décrit ici toutes les expériences que j'ai faites sur le *rouge de toluène;* en les relisant, je vois qu'elles ont perdu de l'intérêt aujourd'hui. Je les ai commencées à une époque où la composition de la toluidine liquide ne m'était pas encore connue. J'ai dû tenir compte de cette circonstance dans la rédaction de ce paragraphe.

Formation du rouge au moyen d'un mélange des trois alcaloïdes.

Ce cas est réalisé par les anilines commerciales dites *pour rouge;* je ne connais pas la composition quantitative de ce produit; tout le monde sait combien les rendements qu'on en obtient sont variables; on considère comme un résultat satisfaisant quand on obtient 33 pour 100 de rouge de premier jet donnant 27 pour 100 de rouge cristallisé et 6 pour 100 de rouge incristallisable appelé *cerise.* Pour constater l'influence de la pseudotoluidine dans la formation de ce rouge, j'ai ajouté une partie de pseudotoluidine à un mélange de parties égales d'aniline et de toluidine; ce mélange a été traité de la manière habituelle. 100 grammes d'alcaloïde ont produit: 20 grammes d'*échappés,* 41 grammes de rouge (2 fois redissous et 2 fois précipité par le chlorure de sodium). Ces

chiffres correspondent à un rendement de 51 pour 100, qui n'est pas accidentel, car il a été obtenu plusieurs fois.

Ce résultat est très-significatif; le mélange a été fait dans des proportions qui correspondent à l'équation

$$1 \text{ mol. aniline} + 1 \text{ mol. toluidine} + 1 \text{ mol. pseudotoluidine} - 6\,H = C^{6''}H^4NH \,.\, C^{7''}H^6\alpha NH \,.\, C^{7''}H^6\beta NH,$$

c'est-à-dire à une rosaniline contenant trois radicaux différents dont deux seraient isomères. Il est probable que c'est là la constitution réelle de la rosaniline préparée par M. Hofmann, à l'aide des matières premières pures, fabriquées industriellement par MM. Chambers et Nicholson, et celle de la fuchsine commerciale; ses propriétés sont, du reste, complétement identiques à celles de la rosaniline étudiée par l'illustre chimiste, et il est, pour ce motif, superflu de les reproduire ici.

En résumé, j'ai préparé les rosanilines suivantes :

Rosaniline β, obtenue par : 1° la pseudotoluidine; 2° un mélange de pseudotoluidine et d'aniline.

Rosaniline α, obtenue par un mélange de toluidine cristallisée et d'aniline.

Rosaniline $\alpha\beta$, obtenue par un mélange : 1° de toluidine cristallisée et de pseudotoluidine; 2° de toluidine cristallisée, de pseudotoluidine et d'aniline.

SECONDE PARTIE.

L'étude comparative des propriétés physiques et chimiques des diverses rosanilines ne donne pas la certitude de leur isomérie.

Il importe de fournir la preuve que, sous l'influence de l'acide arsénique à une température assez élevée (200 degrés C.), il n'y a pas eu transposition intérieure et transformation de pseudotoluidine en toluidine ou inversement.

Comme preuve de la non-identité des rosanilines d'origines diverses, je puis invoquer un caractère différentiel qui n'est pas sans valeur.

J'ai fait voir que le chlorhydrate de toluidine est anhydre, propriété qui se retrouve dans le chloroplatinate de cet alcaloïde et dans le chlorhydrate de rosaniline α.

Le chlorhydrate de pseudotoluidine, au contraire, cristallise avec 1 molécule d'eau, de même que le chloroplatinate et le chlorhydrate de rosaniline β, qui contient 2 fois le radical de la pseudotoluidine; tandis que le sel correspondant de la rosaniline $\alpha\beta$, qui ne contient qu'une seule fois ce radical et offre une composition moyenne entre celle de rosaniline $\alpha\beta$, se comporte aussi d'une manière intermédiaire.

J'ai estimé toutefois qu'il fallait une preuve de plus, contrôler le résultat obtenu par synthèse, par une méthode s'appuyant sur l'analyse, et réduire les rosanilines de manière à les ramener à leurs alcaloïdes générateurs. Je me suis servi de la méthode de réduction universelle découverte par M. Berthelot et qui consiste dans l'emploi de l'acide iodhydrique en solution saturée. Ce savant éminent a bien voulu me guider en cette circonstance par ses conseils pratiques, et m'éviter par là de longs tâtonnements pour déterminer les conditions de réduction des diverses rosanilines.

Essais préliminaires.

L'acide iodhydrique que j'ai employé a été obtenu en saturant l'eau jusqu'à refus, à une température voisine de zéro. Sa densité a été trouvée égale à 2,05. Les matières premières ont été enfermées dans des tubes résistants, scellés à la lampe, introduits dans des tubes en fer forgé, fermés par des vis. On les a chauffés dans un grand bain d'huile, en se servant de gaz d'éclairage comme combus-

tible. La pression du gaz a été maintenue constante à l'aide d'un régulateur construit par MM. Cavaillé-Coll.

Grâce à ces dispositions, il a été possible de maintenir le bain à une température uniforme, même pendant la nuit.

Les essais préliminaires, au nombre de neuf, faits chacun avec 1 gramme de fuchsine commerciale, ont donné les résultats suivants :

1° La fuchsine chauffée à 100 degrés C. pendant vingt heures, avec 10 fois et même 20 fois son poids d'acide iodhydrique, ne produit que de la leucaniline; la réduction s'arrête là.

2° La réduction commence vers 160 degrés C.; on constate des traces d'alcaloïdes dans les produits de la réduction.

3° A 230 degrés C. la leucaniline est réduite, les alcaloïdes sont régénérés; mais l'action réductrice de l'acide iodhydrique se porte sur l'aniline; la toluidine résiste; on trouve de l'ammoniaque et un hydrocarbure inattaquable par l'acide nitrique (hydrure d'hexylène?).

4° Entre 180 et 200 degrés C., la leucaniline est réduite partiellement; il ne se forme plus d'ammoniaque. On trouve de l'aniline et de la toluidine parmi les produits de la réduction.

5° Si, à la même température, on augmente la proportion d'acide iodhydrique jusqu'à 15 ou 20 fois le poids de la fuchsine, l'action réductrice se porte de préférence sur l'aniline régénérée, et non sur la leucaniline. Le même phénomène se produit si l'on augmente la durée du contact.

J'ai fait des expériences où le contact a été maintenu pendant vingt, quarante, cinquante, soixante et cent treize heures; il s'est trouvé que le maximum de rendement correspondait à une durée de quarante-huit à cinquante heures, en employant 10 parties d'hydracide.

Dans la crainte que l'iode mis en liberté ne vienne altérer les alcaloïdes régénérés, j'ai ajouté du phosphore rouge dans quelques tubes. La réduction, dans ce cas, a été plus avancée; une plus forte proportion d'hydrocarbures a été régénérée; cela se conçoit, puisque la concentration de l'acide iodhydrique est restée constante. L'iode n'a pas été mis en liberté, le contenu des tubes était incolore, et l'on y remarquait fréquemment de beaux cristaux de PH^4I.

L'analyse immédiate des produits de la réduction a été faite de la manière suivante :

L'iode libre a été titré avec une dissolution étendue d'acide sulfureux; après la saturation de l'iode, on a pu remarquer dans le liquide incolore quelques gouttes d'une matière huileuse dense, fortement colorée. Ce produit secondaire n'a pas été examiné; dans quelques expériences il a été pesé. Sa production a été remarquée dans chacune des réductions que je vais décrire. Les acides libres ont été saturés par la soude caustique. La leucaniline et les alcaloïdes sont mis en liberté; le liquide a été distillé jusqu'au moment où les vapeurs d'eau, en se condensant, n'amenaient plus avec elles de gouttelettes d'alcaloïdes. La leucaniline est restée dans l'appareil distillatoire, elle a été recueillie sur un filtré taré, et l'on en a déterminé le poids.

Pour doser les alcaloïdes dans le liquide distillé, on a agité ce dernier à plusieurs reprises avec de l'éther; les dissolutions éthérées réunies ont été desséchées sur quelques fragments de potasse caustique récemment fondue. Après élimination de l'éther par distillation au bain-marie, le résidu a été pesé et considéré comme alcaloïdes régénérés.

Dans mes premières expériences publiées en 1868, je me suis borné à examiner qualitativement ces alcaloïdes, et à constater la présence des uns, l'absence des autres.

Mais l'expérience de ces dernières années m'ayant appris combien il est difficile d'obtenir des alcaloïdes purs, je ne pouvais croire à l'absence complète de l'un des alca-

loïdes dans les produits de la réduction, et j'ai cru indispensable d'opérer des séparations quantitatives, autant que l'état actuel de la question permet de le faire, et de déterminer les proportions, au moins à 1 pour 100 près, des divers alcoloïdes régénérés. En conséquence, dans mes récentes recherches, j'ai fait l'analyse immédiate de ces alcaloïdes par la méthode suivante, basée sur la différence de solubilité des oxalates dans l'éther :

1 partie de bioxalate de toluidine se dissout dans 6660 p. d'éther.
1 » d'aniline se dissout dans 1100 p. d'éther.
1 » pseudotoluidine » 240 p. d'éther.

Je suppose la moitié de l'alcaloïde formé de pseudotoluidine, j'y ajoute une solution éthérée d'acide oxalique de manière à former le sel neutre [1], et assez d'éther pour que la totalité de ce sel puisse rester en dissolution. J'abandonne le tout pendant quelques jours dans un endroit dont la température moyenne soit environ de 17 degrés C. Les oxalates d'aniline et de toluidine se déposent sur les parois du vase; l'éther est décanté, les cristaux lavés avec précaution avec un peu d'éther, puis le vase est abandonné à la dessiccation dans un courant d'acide carbonique sec et chauffé à 60 degrés C.

Pour déterminer ensuite, dans ces cristaux, la proportion de toluidine, en l'absence de méthode de séparation, je prépare d'avance une série de mélanges d'oxalates d'aniline et de toluidine, qui me servent de types; j'en dissous un poids déterminé dans un volume constant d'acide sulfurique bihydraté, et, à l'aide d'une goutte d'acide azotique, je provoque le développement de la coloration caractéristique de la toluidine. Cette coloration varie du bleu au rouge orangé en passant par le carmin, et chaque nuance

---

[1] Cette proportion d'acide oxalique transforme en sels acides l'aniline et la toluidine, tandis qu'une partie de la pseudotoluidine reste libre.

correspond à une proportion déterminée de deux alcaloïdes. Le procédé est d'autant plus sensible que le mélange est plus pauvre en toluidine.

Si ce procédé ne présente pas la rigueur des méthodes analytiques par voie de pesée, il est pourtant suffisant pour le cas actuel et, à l'appui de ce que j'avance, je vais citer l'essai suivant, que j'ai fait comme contrôle.

J'ai mélangé :

Aniline..........................	$0^{gr},376$
Toluidine........................	0,040
Pseudotoluidine..................	0,532
Total.......	0,948

J'ai ajouté 218 grammes d'éther et la quantité d'acide oxalique nécessaire pour saturer.

Le précipité produit pèse $0^{gr},662$. A l'essai il se comporte comme un mélange contenant 7 pour 100 d'oxalate de toluidine.

D'après ces données, la proportion des alcaloïdes se calcule ainsi :

Calcul de l'oxalate de toluidine.

$$\text{Dans le précipité, les 7 pour 100 de } 0,662 = 0^{gr},046$$

$$\text{En dissolution } \frac{218}{6660} = 0,032$$

$$\text{Total}\ldots\ldots\ 0,078$$

qui contiennent 50 pour 100 de toluidine $= 0^{gr},039$.

Calcul de l'oxalate d'aniline.

$$\text{Dans le précipité, } 0,662 - 0,046 = 0^{gr},616$$

$$\text{En dissolution } \frac{218}{1100} = 0,198$$

$$\text{Total}\ldots\ldots\ 0,814$$

qui contiennent $\frac{93}{201}$ d'aniline $= 0^{gr},376$.

En comparant les résultats de l'expérience avec la composition du mélange, on trouve :

	Employé pour faire le mélange.	Retrouvé.
	gr	gr
Aniline	0,376	0,376
Toluidine	0,040	0,039
Pseudotoluidine.	0,532	0,533 (par différence)

concordance qui est extrêmement satisfaisante et qui permet d'avoir foi dans la méthode.

Réduction de la rosaniline β obtenue avec la pseudotoluidine seule.

J'ai employé :

	gr
Rosaniline β (base)	4
Acide iodhydrique	60
Sable lavé et sec	40

Produits de la réduction.

Alcaloïdes.................... $0^{gr},15$

Pour en faire l'analyse, on a ajouté 96 grammes d'éther et de l'acide oxalique; le précipité obtenu pèse $0^{gr},138$ et se comporte comme s'il contenait 6 pour 100 de toluidine $\alpha = 0,00828$.

Dans le précipité (oxalate de toluidine) $= 0^{gr},008$

En dissolution...... $\dfrac{96}{6660} = 0,014$

Total....... $0,022$

contenant 50 pour 100 de toluidine $= 0^{gr},011$.

Calcul de l'oxalate d'aniline.

Dans le précipité $0^{gr},138 - 0,008 = 0^{gr},130$

En dissolution.... $\frac{96}{1100} = 0,087$

Total....... 0,217

contenant $\frac{93}{201}$ d'aniline $= 0^{gr},100$.

	En réunissant les résultats.	En centièmes.
Aniline	0gr,100	24gr
Toluidine	0,011	2,9
Pseudotoluidine..	0,304	73,1 (par différence)
Total.......	0,415	100

J'ai soumis à la réduction, outre la rosaniline pure : 1° la base extraite des liquides mères provenant de la cristallisation; 2° les produits secondaires provenant de l'action de l'acide arsénique sur la pseudotoluidine : ces produits sont insolubles dans l'eau.

Réduction de la base extraite des liquides mères.

J'ai employé :

Matière colorante.................	6gr,9
Acide iodhydrique................	60

Produits de la réduction.

Alcaloïdes...................	0gr,391
Éther employé............	95
Poids du précipité...........	0,167

La réaction de la toluidine a été trop faible pour avoir pu être estimée.

D'après ces données, la composition se calcule en centièmes.

Aniline	30gr
Pseudotoluidine	70

Réduction du produit secondaire insoluble.

Employé :

Produit insoluble	5gr
Acide iodhydrique	50

Produits de la réduction.

Alcaloïdes	0,602gr
Éther employé	120
Poids du précipité	0,241

La réaction de la toluidine a été entièrement nulle; dans le but de concentrer la matière contenant la toluidine, le précipité a été traité par la soude caustique et un peu d'éther, puis additionné d'une quantité suffisante d'acide oxalique pour saturer l'éther d'oxalate acide de toluidine, s'il avait existé, et l'on a concentré un peu. Le faible précipité obtenu n'a pas donné la réaction. D'après ces éléments, la composition centésimale se calcule comme suit :

Aniline	32gr
Pseudotoluidine	68

La réduction ayant été opérée sur tous les produits de l'action de l'acide arsénique sur la pseudotoluidine, on peut aisément constater que la formation d'aniline aux dépens de cet alcaloïde est un phénomène très-général, puisque les produits de la réaction contiennent jusqu'à un tiers de leur poids d'aniline.

On constate en outre que, malgré les soins mis à sa préparation, la pseudotoluidine a encore contenu de la

toluidine α que l'on retrouve dans le rouge purifié et dont on constate les traces dans le liquide mère d'où il s'est déposé. La rosaniline $\alpha\beta$ a, du reste, une telle tendance à se former que l'on comprend sans peine la concentration de la toluidine α dans la matière colorante rouge obtenue.

La pseudotoluidine rendant environ 12 pour 100 de son poids de chlorhydrate de β-rosaniline, on pourrait estimer la proportion de toluidine contenue dans la matière première; il faudrait admettre, pour cela, que, si l'on régénérait la totalité des alcaloïdes par réduction de la matière colorante, le rapport entre les trois alcaloïdes ne serait pas changé; on aurait eu alors, dans la pseudotoluidine, 0,36 pour 100 de toluidine, ce qui est très-admissible.

Réduction du chlorhydrate de rosaniline β, *préparé avec un mélange d'aniline et de pseudotoluidine.* (Ancienne expérience.)

On a employé :

Chlorhydrate pur	5gr
Acide iodhydrique	50

Le tube contenant ce mélange a été chauffé en même temps que le premier.

Les faits se sont passés un peu autrement qu'avec la rosaniline α. Au moment où le mélange a été opéré, il s'est échauffé considérablement, et beaucoup d'iode a été mis en liberté; ce dernier a cristallisé. Ce phénomène de réduction à froid n'a pas été observé dans mes expériences sur les autres rosanilines.

Après la réduction, à l'ouverture du tube, il ne s'est pas dégagé de gaz.

	gr
Iode mis en liberté (au lieu de 11gr,3)..	12,2
Alcaloïdes régénérés..................	0,42
Pseudoleucaniline..................	3,4
Matière brune..................	0,08

Quoique la quantité d'iode mise en liberté soit plus grande que ne l'exige la théorie, on voit qu'une portion notable de leucaniline a échappé à la réduction. Par contre, j'ai constaté la formation d'ammoniaque et d'un hydrocarbure inattaquable par l'acide nitrique. Toutes choses égales d'ailleurs, la rosaniline β paraît être plus facilement ramenée à l'état de β-leucaniline, mais cette dernière semble plus difficile à réduire que la leucaniline α.

L'analyse qualitative a montré que les alcaloïdes régénérés se composent d'un peu d'aniline, et de pseudotoluidine en quantité dominante. L'épreuve qualitative a été contrôlée par une séparation effectuée sur la totalité des alcaloïdes dont je disposais; à l'aide de la solution éthérée d'acide oxalique, j'ai séparé les oxalates peu solubles : c'est dans ce résidu que la toluidine devait se trouver. $0^{gr},79$ du mélange des oxalates acides ont donné un résidu pesant $0^{gr},18$, qui s'est trouvé exempt de toluidine. Cette expérience prouve que la rosaniline β se dédouble, par une réduction convenable, en *aniline* et en *pseudotoluidine;* elle reproduit les alcaloïdes qui ont servi à sa synthèse.

(Expériences récentes.)

Employé :

Rosaniline (base libre)...........	4^{gr}
Acide iodhydrique...............	60
Sable lavé sec....................	40

Produits de la réduction.

	gr
Alcaloïdes régénérés............	0,120
Poids de l'éther employé.........	32
Poids du précipité des oxalates....	0,058

Ce précipité se comporte comme s'il contenait 6 pour 100 de toluidine cristallisable.

D'après ces données, les proportions des alcaloïdes se calculent ainsi :

Oxalate de toluidine.

Dans le précipité....	$0,058 \times 0,06 =$	0,004
En dissolution.....	$\frac{32}{6660} =$	0,005
Total de l'oxalate de toluidine....		0,009

qui contient 50 pour 100 d'alcaloïde, soit 0,0045 de toluidine α.

Oxalate d'aniline.

Dans le précipité...	$0,058 - 0,004 =$	0,054
En dissolution.....	$\frac{32}{1100} =$	0,029
Total de l'oxalate d'aniline.....		0,083

qui contient $\frac{93}{201}$ d'aniline, soit $0^{gr},039$.

En centièmes :

Aniline........................	32
Toluidine α........................	4
Pseudotoluidine........................	64

De même que pour la rosaniline β préparée avec la pseudotoluidine seule, on a traité par l'acide iodhydrique les produits secondaires, qui sont : 1° ce qui est resté dans les liquides mères; 2° la portion insoluble dans l'eau.

Réduction de la base extraite des liquides mères.

On a employé :

Base extraite du liquide mère..	5^{gr}
Acide iodhydrique..........	40

Produits obtenus.

Alcaloïdes..................	$0^{gr},242$
Ether employé..............	58
Poids des précipités des oxalates.................	0,124

La réaction de la toluidine est si faible, qu'il est impossible de l'évaluer en centièmes; mais sa présence dans le précipité avertit que l'éther doit être saturé d'oxalate.

La composition du mélange se calcule ainsi :

Dans le précipité.........	Traces.
Dans le liquide...........	$\frac{58}{6660} = 0,008$

qui contiennent 50 pour 100 de toluidine α, soit $0^{gr},004$.

Oxalate d'aniline.

	gr
Dans le précipité.........	0,124
En dissolution...........	$\frac{58}{1100} = 0,053$
Total......	0,177

contenant $\frac{93}{201}$ d'aniline, soit $0^{gr},082$.

En centièmes :

Aniline..........................	34
Toluidine α.......................	2
Pseudotoluidine....................	64

Réduction du résidu insoluble.

Employé :

Résidu..................	5 grammes.
Acide iodhydrique........	50 »

Produits obtenus.

	gr
Alcaloïdes.................	0,669
Éther employé.............	160
Poids des oxalates..........	0,579

Réaction de la toluidine faible, équivalente à 1 pour 100 environ.

La composition du mélange se calcule ainsi :

Oxalate de toluidine.

Dans le précipité.	1 pour 100 de 0,579 =	0^{gr},006
En dissolution...	$\frac{160}{6660}$ =	0,024
Total de l'oxalate de toluidine....		0,030

contenant 50 pour 100 de toluidine, soit 0^{gr},015.

Oxalate d'aniline.

Dans le précipité......	0,579 — 0,006 =	0^{gr},573
En dissolution..........	$\frac{160}{1100}$ =	0,145
Total de l'oxalate d'aniline.......		0,718

qui contient $\frac{93}{201}$, soit 0^{gr},332 d'aniline.

En centièmes :

Aniline........................	50
Toluidine cristallisée..............	2
Pseudotoluidine..................	48

La forte proportion d'aniline régénérée de ce résidu doit être remarquée : le produit ayant été obtenu à l'aide d'un mélange d'aniline et de pseudotoluidine doit nécessairement renfermer le produit de l'action de l'acide arsénique sur l'aniline : la mauvaniline, mêlée à d'autres triamines dont la formation accompagne celle de la fuchsine.

En considérant l'ensemble des produits de la réduction des matières dérivées d'un mélange d'aniline et de pseudotoluidine, on y remarque une proportion plus forte de toluidine α qui accompagne comme impureté les autres alcaloïdes, preuve que l'aniline est venue apporter sa part de cet alcaloïde.

Réduction du chlorhydrate de rosaniline α.

(Ancienne expérience.)

J'ai employé :

Chlorhydrate pur........	5gr
Acide iodhydrique.......	50

On a chauffé à 180 et 200 degrés pendant cinquante et une heures.

A l'ouverture du tube j'ai remarqué une légère pression.

La quantité d'iode mise en liberté a été titrée avec une dissolution étendue d'acide sulfureux. On a trouvé 8gr,5 au lieu de 11gr,3, que demanderait la réduction complète. Les alcaloïdes régénérés ont cristallisé dans le récipient, ce qui montre la présence de plus de 50 pour 100 de toluidine.

Produits de la réduction.

Alcaloïdes.............	gr 1,20
Leucaniline...........	2,01
Matière goudronneuse...	0,39

Par l'analyse qualitative on a trouvé : *aniline,* réaction nette; *toluidine :* de même *pseudotoluidine :* légère coloration correspondant à des traces à peine appréciables de cet alcaloïde.

Pour vérifier l'absence de ce dernier, j'ai contrôlé l'essai qualitatif par une analyse quantitative; j'ai opéré sur toute la quantité d'alcaloïdes régénérés, à l'aide de la solution éthérée d'acide oxalique employée en léger excès; la partie dissoute dans l'éther a été pesée; son poids a été trouvé de 0gr,07. Examiné à l'aide des réactifs de la pseudotoluidine, il s'est trouvé complétement exempt de cette dernière, et uniquement formé d'acide oxalique.

Cette expérience montre que la rosaniline α se dédouble par une réduction convenable en *aniline* et en *toluidine;*

elle reproduit les alcaloïdes qui ont servi à sa synthèse. Ce dédoublement a encore une autre signification que j'indique en passant : il vérifie les idées admises sur la constitution de la rosaniline.

Réduction du chlorhydrate de rosaniline α.

(Expérience récente).

On a employé :

Chlorhydrate pur..........	5gr
Acide iodhydrique.........	50

Les produits de la réduction sont :

Iode libre...........	11gr,9	
Alcaloïdes équivalents à	1,34	d'un mélange d'oxalates.
Leucaniline..........	2,52	

Dans cette expérience, où il importait de reconnaître la présence de la pseudotoluidine, on a opéré de la façon suivante : les alcaloïdes, sans être pesés, ont été additionnés de 80 grammes d'éther, et saturés par l'acide oxalique; il s'est formé immédiatement un abondant précipité d'oxalate qui recueilli pèse 1gr,34. Il donne la réaction de la toluidine fort belle et pareille à celle d'un mélange contenant 25 pour 100 d'aniline et 75 pour 100 de toluidine. Il importait peu de connaître à quelques centièmes près la proportion de cet alcaloïde; ce qui intéressait, c'est de déterminer directement la présence de la pseudotoluidine.

L'éther décanté du précipité des oxalates a été desséché sur de la potasse caustique qui a eu pour effet d'enlever en même temps l'acide oxalique, puis l'éther a été distillé et le résidu huileux, séché à une douce température, a été pesé; il y en a 0gr,032.

D'après le poids d'éther employé à la séparation, j'aurais dû trouver en dissolution :

Oxalate de toluidine $\frac{80}{6660}$..... = 0,012
Oxalate d'aniline $\frac{80}{1100}$........ = 0,072

Ce qui fait :

Toluidine.......	0,006
Aniline.........	0,032
Total.........	0,038

Au lieu de ce chiffre, on a trouvé $0^{gr},032$ alcaloïdes, qui essayés avec soin avec le chlorure de chaux et l'éther ont donné la réaction de l'aniline et une légère coloration rose, équivalant en intensité à celle que donneraient $0^{gr},003$ de pseudotoluidine.

Le chlorhydrate de rosaniline α étant plus facile à obtenir pur que son isomère, je n'ai pas examiné les produits retenus dans les liquides mères. De même, les alcaloïdes qui ont servi à la préparation ne pouvant contenir une quantité appréciable de pseudotoluidine, j'ai renoncé à réduire les produits insolubles secondaires de l'acide arsénique.

La proportion des alcaloïdes régénérés motive encore une observation; on a obtenu le rapport 25 : 75, tandis qu'on aurait dû trouver 33 : 67. Cette différence tient à ce que, dans l'action de l'acide iodhydrique, la réduction dépasse souvent le but; dans ce cas l'aniline est attaquée la première, et il se forme de l'ammoniaque; j'ai constaté sa présence parmi les produits de la réaction.

Réduction de la rosaniline $\alpha\beta$.

(Ancienne expérience.)

J'ai employé :

Chlorhydrate extrait du rouge de toluène.....	5^{gr}
Acide iodhydrique........................	50

Produits de la réduction :

	gr
Alcaloïdes régénérés ...	1,4
Leucaniline	3,1
Iode mis en liberté.....	9,7

Les alcaloïdes régénérés ont été transformés en oxalates acides et le sel de pseudotoluidine a été séparé par l'éther; décomposé par la soude, il a fourni environ $1^{gr},2$ de pseudotoluidine (mêlée d'un peu d'aniline et de toluidine) et $0^{gr},51$ d'oxalates insolubles dans l'éther, qui, examinés qualitativement, se trouvent formés d'un mélange de bioxalate d'aniline et de toluidine. Il est à remarquer que le sel de rosaniline dont il est question ici a été préparé avec un mélange de deux toluidines exempt d'aniline; si celle-ci se trouve parmi les alcaloïdes régénérés, c'est qu'elle résulte du dédoublement partiel de la pseudotoluidine, dédoublement que j'ai signalé en traitant de l'action de l'acide arsénique sur cet alcaloïde; il se forme de l'aniline, et un produit complémentaire que je n'ai pu découvrir.

Réduction du chlorhydrate de rosaniline αβ.

(Expérience récente.)

J'ai employé :

Chlorhydrate de rosaniline αβ préparé à l'aide d'un mélange des trois alcaloïdes.............	5^{gr}
Acide iodhydrique.......................	50

Produits de la réduction :

Alcaloïdes régénérés........................	0,393

J'ai employé pour la séparation 94 grammes d'éther et obtenu un précipité d'oxalates pesant $0^{gr},440$.

Ce mélange d'oxalates se comporte comme s'il contenait 65 pour 100 d'oxalate de toluidine α.

D'après ces données, la composition du mélange des alcaloïdes se calcule ainsi :

Oxalate de toluidine dans le précipité	$0,440 \times 0,65 =$	$0^{gr},286$
» dans la dissolution	$\frac{95}{6660}$ .... =	0,014
Total de l'oxalate de toluidine.....		0,300

contenant 50 pour 100 de toluidine, soit $0^{gr},150$

Oxalate d'aniline dans le précipité	$0,440 - 0,286 =$	0,154
» dans la dissolution	$\frac{94}{1100}$ .... =	0,085
Total de l'oxalate d'aniline...........		0,239

contenant $\frac{93}{201}$ d'aniline, soit $0^{gr},111$.

En centièmes :

Aniline	28
Toluidine.................	38
Pseudotoluidine	34

Les alcaloïdes sont régénérés sensiblement dans le rapport dans lequel ils ont été employés, c'est-à-dire 1 molécule d'aniline pour 1 molécule de toluidine et 1 molécule de pseudotoluidine.

Réduction des fuchsines commerciales.

(Anciennes expériences.)

En faisant mes essais préliminaires avec les fuchsines, j'ai eu l'occasion de constater, parmi les produits de la réduction, de notables proportions de pseudotoluidine. Ce fait n'a rien qui doive étonner; au contraire, il eût été incompréhensible que cette dernière fût totalement absente, puisqu'elle existe dans l'aniline commerciale. Pour confirmer la généralité du fait, j'ai réduit des fuchsines d'ori-

gines diverses; j'en donnerai plus bas la liste, et l'on pourra remarquer qu'il en est qui remontent aux premiers jours de l'industrie des couleurs d'aniline.

1° Fuchsine fabriquée en 1867 à Bâle, par M. Gerber-Keller. Elle est bien cristallisée; les octaèdres sont incomplets. J'ai employé :

Fuchsine...........	5^gr
Acide iodhydrique...	50

Les produits de la réduction sont :

Alcaloïdes régénérés.........	0,9^gr
Leucaniline.................	2,15
Iode mis en liberté..........	9,4

La pseudotoluidine paraît le plus abondant des alcaloïdes régénérés. L'aniline et la toluidine se trouvent en quantité plus faible.

Cette fuchsine est à ranger aussi dans la catégorie des sels de rosaniline $\alpha\beta$.

Voici la liste des autres fuchsines qui ont été réduites; il est inutile de donner le détail des expériences; elles ont conduit au même résultat.

2° Fuchsine de la première opération à l'acide arsénique, faite à Lyon, donnée par M. Fayolle, de Mulhouse.

3° Fuchsine provenant de la maison Frank et Renard, à Lyon, préparée encore par le bichlorure d'étain.

4° Azaléine, préparée en 1860 par Gerber-Keller, avec le nitrate mercurique.

5° Fuchsine d'origine anglaise, de l'année 1864, remarquable par la perfection des cristaux.

J'ai obtenu la pseudotoluidine dans toutes ces expériences; je l'y ai trouvée en quantité au moins égale à celle de la toluidine. On peut en conclure que la pseudotoluidine a existé dans les premières anilines qui ont servi soit à la fabrication des fuchsines, soit à celle des azaléines. Il

ne saurait, du reste, pas en être autrement. D'après les expériences publiées antérieurement, et pour lesquelles M. Berthelot m'a fourni de nombreux matériaux, le toluène, quelle que soit son origine, produit, sous l'action de l'acide nitrique, simultanément deux nitrotoluènes isomères, qui correspondent aux deux toluidines et aux rosanilines que je viens de faire connaître. Quelle est, d'après les résultats que je viens d'exposer, la composition des fuchsines commerciales, et quelle est la constitution de la rosaniline qui a été étudiée d'une manière si complète par M. Hofmann?

La première hypothèse qui se présente à l'esprit, c'est d'admettre que les fuchsines sont un mélange des rosanilines α et β. Le fait de leur isomorphisme permettrait leur coexistence dans le même cristal; le fait de leur solubilité égale s'oppose à leur séparation par cristallisation fractionnée. Mais il ne me semble guère admissible que M. Hofmann, qui a examiné un produit commercial, ait opéré sur un mélange : en isolant les bases d'un mélange des deux rosanilines, il n'eût pas obtenu la rosaniline cristallisée pure; elle eût été mêlée de β-rosaniline, qui cristallise plus difficilement.

Je crois plutôt que les fuchsines commerciales et la rosaniline de M. Hofmann constituent un troisième isomère : la rosaniline que j'ai désignée par $\alpha\beta$. Cette base contiendrait les radicaux des deux alcaloïdes, et sa synthèse s'expliquerait par l'équation suivante :

$$C^6H^5NH^2 + C^7H^7\alpha.NH^2 + C^7H^7\beta.NH^2 + H^2O - 3H^2 = N^3H^3.\left|\begin{matrix} C^6H^4 \\ C^7H^6\alpha \\ C^7H^6\beta \end{matrix}\right| H^2O.$$

Le résultat de l'analyse quantitative du mélange des alcaloïdes régénérés des diverses rosanilines se trouve résumé dans le tableau suivant, dans lequel on n'a pas tenu compte des expériences anciennes.

Rosanilines.

	α.	β						αβ.
		DE LA PSEUDOTOLUIDINE seule.			MÉLANGE ANILINE et PSEUDOTOLUIDINE.			
		Produit pur.	Liquide mère.	Résidu.	Produit pur.	Liquide mère.	Résidu.	
Aniline........	25	24	30	32	32	34	50	28
Toluidine cristallisée......	75	3	Indices.	0	4	2	2	38
Pseudotoluidine.	Indices	73	70	68	64	64	48	34

De l'ensemble de ces résultats analytiques on peut conclure :

1. Que chaque rosaniline régénère en réalité trois alcaloïdes, mais en proportions telles qu'il ne peut y avoir aucun doute sur l'isomérie.

2. Le rapport de 1 molécule d'aniline pour 2 molécules de toluidine, demandées par la formule établie par M. Hofmann, se retrouve à peu près dans les alcaloïdes régénérés; cependant l'aniline est en proportions un peu inférieures, parce qu'elle est partiellement transformée en ammoniaque par l'action de l'acide iodhydrique.

CONCLUSIONS.

1. Trois alcaloïdes concourent à la formation du rouge d'aniline; ce sont : l'aniline, la toluidine, la pseudotoluidine.

2. Les deux premiers de ces alcaloïdes sont incapables de produire, isolément, la matière colorante rouge; seule, la pseudotoluidine possède cette propriété.

Elle donne naissance à un isomère de la rosaniline, contenant :

$$N^3H^3.C^6H^4.2(\beta.C^7H^6)H^2O,$$

que j'ai appelée *β-rosaniline*.

Dans cette réaction, une partie de la pseudotoluidine se transforme en aniline en perdant le groupe CH^2 ; l'aniline concourt avec l'excès de pseudotoluidine à former cette matière colorante.

3. Le même isomère résulte de l'action de l'acide arsénique sur un mélange formé directement d'aniline et de pseudotoluidine.

4. Un mélange d'aniline et de toluidine donne naissance à un deuxième isomère, contenant

$$N^3H^3.C^6H^4.2(\alpha C^7H^6)H^2O;$$

je l'ai désignée sous le nom de *α-rosaniline*.

5. Un troisième isomère contient le groupement de l'aniline et des deux toluidines

$$N^3H^3.C^6H^4.\alpha C^7H^6.\beta.C^7H^6.H^2O.$$

Il constitue la partie principale du « rouge de toluène » et des « fuchsines »

Il peut être obtenu de deux manières :

1° Par un mélange de pseudotoluidine et de toluidine ; ce mélange constitue la *toluidine liquide* du commerce ; la pseudotoluidine fournit, par sa destruction partielle, l'aniline nécessaire à la production de cette matière colorante.

2° Par un mélange d'aniline et des deux toluidines ; l'abondance et la facilité avec laquelle ce mélange, contenant 1 molécule de chaque alcaloïde, produit la matière colorante rouge, prouvent que celle-ci est bien une troisième isomère et non un mélange de deux précédentes.

6. Les propriétés chimiques et physiques des trois ma-

tières colorantes sont si voisines qu'elles ne suffisent pas pour les distinguer; mais on y réussit en déterminant la nature des alcaloïdes que l'on en régénère par l'action réductrice de l'acide iodhydrique.

RECHERCHES SUR L'ALCALOÏDE DE L'IPÉCACUANHA;

Par M. A. GLÉNARD,
Professeur de Chimie, Directeur de l'École de Médecine de Lyon, etc.

Le Mémoire que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à l'Académie est la première partie d'un travail que j'ai entrepris sur l'alcaloïde de l'ipécacuanha. Une observation que j'eus l'occasion de faire il y a déjà une dizaine d'années a été, en quelque sorte, le point de départ de ce travail. M'occupant, à cette époque, de recherches relatives au dosage de la quinine dans les quinquinas, je fus conduit à penser que ce procédé si simple et si net d'extraction de la quinine par la chaux et l'éther, qui fait la base de la méthode quinimétrique, que j'ai publiée en collaboration avec M. Guilliermond, devait être susceptible de nombreuses et intéressantes applications. J'en fis l'essai sur beaucoup de substances, et notamment sur la racine d'ipécacuanha. Voici, pour ne parler que de celle-ci, ce que j'observai. Quelques grammes de poudre d'ipéca, humectés d'eau, puis mêlés intimement avec une quantité égale de chaux délitée, donnent, quand on les agite dans un flacon avec de l'éther, une solution à peine teintée d'une légère nuance jaune, d'où, au moyen d'une eau acidulée quelconque et d'ammoniaque, on peut retirer immédiatement une émétine blanche et en quantité relativement abondante. Ce résultat me surprit, car il était en

contradiction avec ce que les auteurs disent de l'émétine, qu'ils représentent comme une substance à peine soluble dans l'éther et difficile à obtenir incolore. Mais ne pouvant, dans le moment, donner suite à mes recherches, je me bornai à noter cette observation, quitte à la reprendre plus tard.

La lecture que j'ai faite dernièrement, à l'occasion de recherches bibliographiques, d'un travail de M. Lefort sur l'émétine, publié dans le *Journal de Pharmacie* en 1869, m'a remis ces faits en mémoire en même temps qu'elle m'a décidé à en reprendre l'étude. Ce travail, dont je me plais à reconnaître toute l'importance, ne diminuait nullement à mes yeux l'intérêt de l'observation que j'ai citée. A coup sûr, M. Lefort, dans son procédé d'extraction de l'émétine, était arrivé à des résultats supérieurs à ceux de ses devanciers, mais l'essai que j'avais tenté au moyen de la chaux et de l'éther m'en avait donné et m'en promettait de meilleurs. Je me suis donc mis à l'œuvre. Les recherches que j'ai entreprises m'ont entraîné plus loin que je ne pensais aller. Mon intention était primitivement d'expérimenter un procédé d'extraction de l'émétine; mais le champ s'est élargi devant moi, et je me suis trouvé peu à peu engagé dans une étude complète de l'émétine. Cette étude est loin d'être terminée; mais, en attendant qu'elle le soit, il m'a semblé que je pouvais en détacher une partie dont les résultats me paraissent acquis dès à présent, et en faire l'objet des deux Chapitres dont se compose ce Mémoire.

CHAPITRE PREMIER.

EXTRACTION DE L'ÉMÉTINE.

Ce procédé, qui permet d'obtenir si facilement la quinine et qui consiste dans le traitement par la chaux, puis par l'éther, des produits qui la contiennent, est-il appli-

cable à l'extraction de l'alcaloïde de l'ipécacuanha? Ce procédé présente-t-il des avantages sur ceux en usage? Comment doit-il être employé? Voilà les questions que je m'étais proposé de résoudre et auxquelles répondront d'une façon suffisamment concluante, je le crois, les expériences et les faits qui vont être exposés dans ce Chapitre.

Je décrirai d'abord une opération que j'ai faite sur de l'extrait alcoolique d'ipécacuanha et assez en grand pour me permettre d'étudier convenablement les différents points que j'avais à élucider.

100 grammes d'extrait alcoolique d'ipéca ont été mis dans une capsule avec quantité égale d'eau, et chauffés quelques instants au bain-marie. Une partie de l'extrait s'est dissoute, l'autre s'est seulement liquéfiée en prenant l'aspect d'une matière résineuse noire, fondue. J'ai ajouté alors, par portions successives et en mêlant bien chaque fois, de la chaux délitée jusqu'à ce que toute la matière ait été amenée à l'état pulvérulent. La quantité de chaux nécessaire pour obtenir ce résultat a été de 150 grammes. Ce mélange a été introduit tel quel dans un appareil à déplacement et lavé avec de l'éther à 62 degrés.

Les premières portions d'éther qui se sont écoulées après avoir traversé la poudre étaient nettement colorées en jaune; la solution éthérée d'acide oxalique [1] y produisait un abondant précipité; mais les lavages successifs amenèrent bientôt un éther incolore et ne donnant plus qu'un trouble à peine sensible par l'addition de la solution d'éther oxalique. A ce moment, la poudre me paraissant épuisée, je cessai le lavage; 1 litre d'éther avait été employé. J'obtins ainsi un liquide éthéré à peine coloré en

---

[1] La solution d'acide oxalique dans l'éther constitue un réactif précieux pour déceler la présence d'un alcali en solution dans l'éther. Sa sensibilité est extrême.

jaune et qui devait contenir en solution l'alcaloïde primitivement existant dans les 100 grammes d'extrait mis en œuvre et que la chaux avait rendu libre. Mais la totalité de l'alcaloïde était-elle là? N'en était-il point resté dans la poudre? C'est ce que j'ai voulu savoir avant d'aller plus loin. Pour cela, j'ai fait l'opération suivante.

Le mélange extrait de l'appareil à déplacement a été introduit dans un ballon et chauffé au bain-marie pour en dégager l'éther; puis je l'ai fait bouillir à plusieurs reprises avec de l'alcool à $0^{o},92$. Les décoctés filtrés bouillants m'ont donné $1\frac{1}{4}$ litre d'un liquide coloré en jaune rougeâtre. J'ai distillé et réduit au volume de 50 centimètres cubes. Ce résidu, fortement coloré en brun rougeâtre, a été mis dans une capsule, et j'ai continué l'évaporation au bain-marie. Celle-ci a été arrêtée au moment où il ne restait plus que quelques centimètres cubes de liquide dans la capsule. A ce moment, il s'était produit un changement notable dans ce liquide. Il s'était divisé en deux parties : l'une brun noirâtre, en gouttelettes comme oléagineuses; l'autre aqueuse et trouble. Après quelques heures, la matière brune était devenue solide et adhérente aux parois de la capsule, tandis que la couche aqueuse, colorée aussi, s'était prise en une sorte de bouillie cristalline. J'ai lavé avec de l'eau distillée; les cristaux se sont dissous et la matière résinoïde a résisté, mais a pris un aspect grisâtre. Avec un peu d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, elle s'est dissoute aisément en donnant un liquide jaune qui précipite par l'ammoniaque et par les réactifs généraux des alcaloïdes.

Évidemment cette substance est un alcaloïde. Est-ce de l'émétine? Est-ce un produit d'altération de celle-ci? C'est ce que je ne veux pas examiner en ce moment. Je me borne à constater qu'une certaine quantité de matière alcaline a échappé au traitement par l'éther, que cette quantité, qui s'élève tout au plus à 2 ou 3 décigrammes, est tout

à fait insignifiante et aurait pu être enlevée par des lavages plus prolongés.

Il résulte de là qu'en mêlant dans des conditions convenables de l'extrait d'ipéca avec de la chaux et traitant le mélange par l'éther, on peut obtenir tout l'alcaloïde contenu dans cet extrait. C'est là un premier fait acquis sur lequel je n'ai pas besoin d'insister pour en faire ressortir l'importance.

Revenons maintenant à la solution éthérée d'émétine obtenue comme il a été dit, et voyons comment l'émétine en a été retirée.

Dans cette solution, j'ai introduit 100 centimètres cubes d'eau distillée contenant 5 grammes d'acide chlorhydrique pur; j'ai agité vivement pour mettre en contact l'eau et l'éther, puis j'ai abandonné le tout au repos. Au bout de peu de temps, le liquide s'est séparé en deux couches: l'une éthérée, incolore; l'autre aqueuse, colorée en jaune et légèrement fluorescente. Je les ai séparées avec soin; l'éther a été immédiatement distillé dans le but de le rectifier et en même temps d'examiner s'il tenait encore quelque matière en solution. Il n'a laissé pour résidu qu'un peu d'eau acide dans laquelle nageaient quelques gouttes d'une matière graisseuse.

Quant à la couche aqueuse, j'en ai fait deux parts très-inégales, que je me proposai de soumettre chacune à une expérimentation différente.

La première part, la plus faible, fut employée à la préparation de l'émétine; en y ajoutant de l'ammoniaque, j'obtins aussitôt un abondant précipité blanc que je recueillis sur un filtre et que je lavai soigneusement. Ce précipité, d'abord très-volumineux, éprouva peu à peu une sorte de retrait dû à l'agglomération de ses particules; dès qu'il fut égoutté, je le divisai en petites portions que je plaçai sur des doubles de papier à filtre pour le faire sécher à l'abri de la lumière. Après dessiccation, il m'est

resté de petits fragments durs résinoïdes qui, par la trituration, se sont réduits en une poudre presque incolore. Cette matière présentait tous les caractères que les auteurs attribuent à l'émétine pure.

L'autre portion de liquide, qui représentait environ les $\frac{3}{4}$ du liquide primitif, avait été mise en réserve pour servir à l'étude d'un fait que j'avais observé et qu'il importait d'éclaircir. Quelques gouttes de ce liquide étaient restées dans le fond du vase qui l'avait contenu primitivement. En reprenant ce vase quelques heures après, j'y trouvai de longs cristaux aiguillés et blancs. Cela ne pouvait moins faire que de me surprendre : je ne pouvais deviner l'origine de ces cristaux. Tous les auteurs qui ont expérimenté sur l'émétine considèrent ses sels comme incristallisables ; M. Lefort, dans le travail que j'ai cité en commençant, déclare qu'il n'a pu parvenir à faire cristalliser le chlorhydrate d'émétine. Que pouvaient donc être ces cristaux ? Je devais m'efforcer de le savoir. Pour y arriver, je tâchai de provoquer leur formation en plus grande quantité en concentrant, par l'évaporation, le liquide qui les tenait en dissolution. Je procédai à cette évaporation avec toutes les précautions possibles ; je l'ai faite au bain-marie, non tout d'un coup, mais en plusieurs fois, dans la crainte de dépasser le point de cristallisation et d'amener le sel à l'état gommeux ; chaque fois, le volume du liquide était diminué d'une petite quantité, puis abandonné pendant vingt-quatre ou quarante-huit heures pour laisser aux cristaux le temps de se former.

C'est seulement lorsque la solution eut été réduite au quart de son volume que la cristallisation se montra. Les premiers cristaux se montrèrent à la surface du liquide au contact de la capsule ; d'autres apparurent bientôt au fond et dans l'épaisseur, si bien qu'après quelques heures tout se prit en une masse solide d'un blanc mat.

Les cristaux, examinés avant que la solidification com-

plète du liquide ait eu lieu, présentaient un aspect remarquable : ils étaient en petites masses demi-sphériques, tantôt isolées, tantôt réunies; leur surface régulièrement bosselée les faisait ressembler à une mûre. Au microscope, on reconnaissait aisément que ces cristaux étaient formés de petits faisceaux arrondis de fines aiguilles, accolés les uns aux autres et partant d'un centre commun.

A voir le volume qu'il occupait, j'aurais cru le produit cristallisé ainsi obtenu en quantité considérable, mais, en en plaçant un peu sur du papier à filtre, je fus bien vite détrompé. Dans ces conditions, ce produit abandonna beaucoup d'eau, diminua beaucoup de volume et se réduisit à fort peu de chose. Après dessiccation, il ne resta plus qu'une faible quantité de matière qui, par son état, par son aspect, ne présentait plus aucune ressemblance avec la matière primitive. C'étaient de petits fragments contournés sur eux-mêmes, d'un aspect corné, d'un blanc jaunâtre, durs et friables, dans lesquels on ne découvrait plus de texture cristalline.

L'observation de ces faits m'a guidé dans la marche que j'avais à suivre pour isoler et purifier les cristaux qui s'étaient pris en masse dans ma capsule. Pour les dépouiller, autant que possible, de l'eau mère et en même temps pour ne pas perdre cette eau-mère, qui pouvait fournir encore des cristaux par une évaporation nouvelle ou servir à la préparation de l'émétine en la précipitant par l'ammoniaque, je plaçai toute la masse cristalline dans un petit linge mouillé où je la comprimai d'abord légèrement, puis à l'aide de la presse; lorsqu'il ne s'en écoula plus de liquide, je la mis entre des doubles de papier joseph et la soumis à une forte compression pendant plusieurs heures : j'ai obtenu ainsi une sorte de gâteau très-blanc, dur, se réduisant facilement en poudre sous le pilon. Ce gâteau a été placé dans une petite capsule avec environ 10 fois son poids d'eau distillée; la plus grande partie s'est dissoute à

froid, le reste en chauffant légèrement. J'ai filtré pour séparer des fibrilles de linge et des débris de papier qui flottaient dans le liquide. Il s'est fait ainsi une solution incolore, d'une réaction à peine acide, qui, abandonnée à elle-même, n'a pas tardé à cristalliser en donnant de beaux cristaux d'un blanc de lait et de même forme que la première fois, ou bien qui, traitée par l'ammoniaque, fournit une émétine tout à fait blanche et pure.

Les eaux mères de la première cristallisation, qui étaient assez fortement colorées, ont été soumises à une nouvelle évaporation; elles ont encore fourni quelques cristaux, mais en trop petite quantité pour que j'aie cru bon de les retirer. Ces eaux ont alors été employées à la préparation de l'émétine.

L'expérience que je viens de rapporter longuement m'a livré, comme on le voit, d'importants, je dirai mieux, de décisifs résultats. En effet, pour quiconque en a suivi attentivement les détails, il doit être démontré : 1° que, par l'emploi combiné de la chaux et de l'éther, on peut retirer de l'extrait d'ipécacuanha tout l'alcaloïde qu'il contient; 2° que l'alcaloïde obtenu ainsi diffère, soit par sa nature, soit par sa pureté, de celui qu'on obtient par les autres procédés, puisqu'il peut facilement être amené à l'état de chlorhydrate cristallisé; ce qui ne peut se faire avec l'émétine telle qu'on la connaît. En conséquence de ces faits, je me crois, dès à présent, autorisé à dire que cette opération, que j'ai exécutée sur 100 grammes d'extrait d'ipéca, constitue par elle-même une méthode d'extraction de l'émétine qui, par sa simplicité, par sa rapidité, ainsi que par la nouveauté et l'excellence de ses résultats, l'emporte de beaucoup sur les méthodes antérieures, sans en excepter celle qui a été indiquée par M. Lefort.

La conclusion que je viens de poser pourrait évidemment terminer ce Chapitre, car elle répond d'une façon suffisamment nette aux questions que je m'étais proposé de

résoudre; mais, en dehors de l'expérience décrite ci-dessus, j'ai fait bon nombre de recherches, d'essais que je ne saurais passer entièrement sous silence, en raison de l'intérêt à la fois pratique et scientifique qu'ils présentent. Je vais en faire connaître les principaux résultats en les rattachant, sous forme d'observations, aux différents temps dont se compose notre nouvelle méthode d'extraction de l'émétine.

1° *Emploi de la chaux.* — *a.* Dans l'opération que j'ai décrite, je me suis servi, comme on l'a vu, de l'extrait alcoolique d'ipéca; mais cela n'est nullement nécessaire; on peut agir directement sur l'ipéca lui-même et arriver au même résultat. Dans ce cas, on prend de la poudre d'ipéca que l'on additionne de la quantité d'eau nécessaire pour en mouiller toutes les particules; puis on mêle intimement avec de la chaux éteinte qu'on ajoute peu à peu et jusqu'à ce que le mélange soit amené à l'état pulvérulent. Ce mélange peut alors être traité tel quel par l'éther; il est préférable cependant de le faire sécher auparavant. Il se comporte exactement comme celui qui est fait avec l'extrait.

Ce procédé a sur le premier l'avantage de la promptitude; mais il a l'inconvénient, en raison du volume plus considérable de matière sur lequel on opère, d'exiger l'emploi d'une plus grande quantité d'éther et, par suite, d'exposer à en perdre davantage. Toutefois cet inconvénient doit être considéré comme de peu d'importance, attendu qu'il est facile d'y remédier par l'emploi d'appareils convenables.

Je dois faire remarquer, en passant, que ce mode de traitement est susceptible d'une utile application à l'analyse des ipécacuanha. J'ai déjà fait à ce sujet quelques essais dont j'espère faire connaître bientôt les résultats.

b. On peut encore employer la chaux d'une autre manière : en la faisant agir sur un macératum d'ipéca obtenu à l'aide d'une eau acidulée. Je crois devoir décrire avec

quelques détails une opération que j'ai faite suivant ce procédé et dans le cours de laquelle j'ai pu faire quelques observations utiles.

J'ai pris 200 grammes d'ipéca en poudre. (Il convient que la poudre ne soit pas trop ténue; autrement elle s'agglomère, fait pâte avec l'eau et se prête mal aux lavages.) Je les ai délayés avec 500 grammes d'eau distillée contenant 20 grammes d'acide sulfurique au litre. Après deux heures de macération, j'ai agité pour remettre la poudre en suspension, et j'ai jeté le tout sur un filtre. Il s'est écoulé un liquide fortement coloré en brun noirâtre; j'ai lavé le dépôt sur le filtre avec de l'eau acidulée jusqu'à ce que la liqueur filtrée fût à peu près incolore. J'ai obtenu ainsi environ $1 \frac{1}{2}$ litre de solution acide dans laquelle j'ai ajouté en grand excès un lait de chaux épais. (Il est bon d'employer la chaux en excès, attendu que l'émétine se trouve mieux divisée et, par suite, plus accessible à l'action des dissolvants.) Il s'est formé un dépôt très-abondant qui a été recueilli sur un filtre et lavé.

Cette opération m'a fourni deux produits : un précipité légèrement jaunâtre et un liquide fortement coloré et très-alcalin. Il m'importait de savoir si tout l'alcaloïde avait été précipité et se trouvait dans le dépôt calcaire, ou si une partie avait été entraînée par le liquide filtré. Pour m'en assurer, j'entrepris d'évaporer ce liquide au bain-marie. Bien avant que la température eût atteint 100 degrés, je remarquai qu'il se troublait fortement, qu'un dépôt assez abondant s'y produisait. Voulant connaître la nature de ce dépôt, je le recueillis sur un filtre, je le lavai complétement, puis, après l'avoir séché au bain-marie, je le traitai à plusieurs reprises par l'alcool bouillant. Le décoctum alcoolique filtré était d'une coloration jaune fortement prononcée. Distillé à siccité, il a laissé une matière d'apparence résinoïde brunâtre et en quantité assez notable. Cette matière, traitée par l'eau acidulée, s'y est dissoute presque

complétement en donnant une solution jaune dans laquelle l'ammoniaque a produit un abondant précipité en flocons d'un blanc jaunâtre. La substance ainsi précipitée s'est comportée comme un alcaloïde. Je me propose de l'étudier plus tard et de rechercher les rapports qu'elle peut avoir avec l'émétine.

Ainsi donc, en traitant à froid le macératum d'ipéca par la chaux, toute la matière alcaloïde ne se précipite pas; elle se divise en deux parts fort inégales, dont l'une reste dans le liquide et l'autre va dans le dépôt. J'attache une grande importance à cette observation; je crois pouvoir y trouver l'explication de certains faits relatifs à l'émétine, qui sont encore très-obscurs aujourd'hui.

Quant au dépôt calcaire, après l'avoir fait sécher, je l'ai lavé avec de l'éther. Il a donné une solution presque incolore, d'où j'ai retiré, du premier coup, du chlorhydrate cristallisé tout à fait blanc. Je me suis assuré que la poudre calcaire avait cédé tout son alcaloïde à l'éther.

En résumé, on voit, par ce qui précède, que, dans notre méthode d'extraction de l'émétine, la chaux peut être employée de trois manières différentes, en la mêlant : 1° avec la poudre d'ipécacuanha; 2° avec l'extrait alcoolique; 3° avec un macératum obtenu à l'aide d'une eau acidulée. Ces trois manières de procéder donnent de très-bons résultats; cependant je préfère la dernière, que je trouve plus économique, et qui fournit, du premier jet, un chlorhydrate ou une émétine tout à fait pure, grâce sans doute à cette séparation de la substance alcaline en deux parties dont j'ai parlé et qui s'effectue dans le sein même du macératum lors de la précipitation par la chaux.

2° *Extraction de l'émétine du mélange calcaire.* — Pour effectuer cette opération je me suis servi d'éther, mais j'ai constaté qu'on peut, avec un égal succès, employer la benzine. Je n'ai pas expérimenté les huiles légères de pétrole, mais je suis porté à croire qu'elles pour-

raient remplir le même office. Il n'en est pas de même du sulfure de carbone, qui m'a paru exercer sur l'émétine une action toute spéciale sur laquelle j'aurai à revenir un jour.

3° *Extraction de l'émétine de sa solution éthérée.* — C'est en agitant cette solution avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique que j'en sépare l'émétine; mais, à moins qu'on ne se propose d'obtenir du chlorhydrate d'émétine, il n'est pas nécessaire de se servir pour cela d'acide chlorhydrique; on pourra employer tout autre acide : j'en excepte cependant l'acide nitrique, à cause de l'action altérante qu'il exerce sur l'émétine.

4° *Précipitation de l'émétine de son chlorhydrate.* — J'ai fait, à ce propos, diverses observations qui me paraissent très-importantes et sur lesquelles je crois devoir appeler l'attention. Quand on ajoute de l'ammoniaque dans une solution de chlorhydrate d'émétine, on n'en précipite jamais tout l'alcaloïde, quelle que soit la quantité d'ammoniaque qu'on ajoute et quel que soit l'état de neutralité de la solution. Il est facile de vérifier ce fait. Qu'on évapore fortement le liquide après l'avoir filtré, qu'on y ajoute alors de la potasse ou de la soude, et l'on verra s'y former un précipité blanc entièrement soluble dans l'éther.

Une solution acide de chlorhydrate retient plus d'émétine qu'une solution neutre ; elle en retient d'autant plus qu'elle est plus acide. A quelle cause doit-on attribuer ces faits? Au premier abord on est disposé à ne voir là qu'un phénomène de solubilité très-simple en lui-même et qu'on peut exprimer en disant : l'émétine est soluble dans le sel ammoniac. Pareille manière de voir trouverait sa confirmation dans le fait suivant : si, dans une solution suffisamment étendue de chlorhydrate, on précipite l'émétine par l'ammoniaque, le précipité se redissout quand on y ajoute une solution de sel ammoniac.

Mais, en examinant les choses de plus près, j'ai pu me

convaincre qu'il ne s'agissait pas là d'un simple phénomène de solubilité, mais d'une véritable réaction chimique qui s'effectue entre l'émétine et le sel ammoniac, et dont le résultat final est la formation d'un chlorhydrate double d'émétine et d'ammoniaque. Je pourrais donner beaucoup de preuves à l'appui de cette opinion ; je me contenterai des suivantes :

Qu'on délaye dans un mortier un peu d'émétine sèche avec de l'eau, puis qu'on y ajoute du sel ammoniac en solution, l'émétine se dissoudra peu à peu ; que l'on évapore la solution, et l'on obtiendra une belle cristallisation ressemblant beaucoup à celle du chlorhydrate. Si maintenant on examine les cristaux après les avoir débarrassés de l'eau mère, on trouvera qu'ils contiennent de l'ammoniaque.

Que, d'autre part, on place un peu d'émétine sèche et en poudre dans un verre à expérience et qu'on y ajoute 2 ou 3 centimètres cubes de la solution de sel ammoniac, on pourra constater tout d'abord que la poudre d'émétine s'agglomère et prend un aspect résinoïde, ce qui n'a pas lieu dans l'eau pure ; que de l'ammoniaque se dégage et que, peu à peu, la petite masse résinoïde de couleur jaune, subissant une sorte de métamorphisme, se transforme sur place en une masse blanche et cristalline.

Il est évident, d'après cela, que l'émétine mise en contact avec la solution de sel ammoniac le décompose partiellement pour se transformer en chlorhydrate et former un sel double en s'unissant avec le chlorhydrate d'ammoniaque. C'est ainsi que s'explique la solubilité de l'émétine dans ce sel.

Cette action décomposante de l'émétine sur le sel ammoniac est un fait nouveau ; elle n'a été encore observée, que je sache, ni avec l'émétine, ni avec aucun alcaloïde. Cette action appartient-elle aux autres alcaloïdes? Cela me paraît probable, car déjà j'ai constaté que la quinine se comportait comme l'émétine et pouvait donner des cristaux dans

les mêmes circonstances. S'étendra-t-elle aux autres sels ammoniacaux ? Je l'ignore ; je n'ai fait encore aucun essai dans ce sens. Quoi qu'il en soit, il y a là matière à d'intéressantes et certainement fructueuses recherches.

La conclusion pratique à tirer de cette observation, c'est que, dans la préparation de l'émétine, si l'on tient à ne pas en perdre, il convient de ne pas employer son chlorhydrate, surtout si ce sel est fortement acide.

Je terminerai là ce Chapitre ; j'en ai dit assez pour que chacun puisse apprécier la valeur de la méthode d'extraction de l'émétine, que j'ai tracée, et en faire avec succès l'application.

CHAPITRE II.

COMPOSITION DE L'ÉMÉTINE ET DU CHLORHYDRATE D'ÉMÉTINE.

En procédant, comme il a été dit au Chapitre précédent, à l'extraction de l'alcaloïde de l'ipécacuanha, j'ai été mis en possession d'un produit que je puis dire nouveau, d'un chlorhydrate cristallisé qu'aucun expérimentateur n'avait pu obtenir jusqu'ici. En présence d'un résultat aussi inattendu, j'étais autorisé à suppposer que la base de ce chlorhydrate n'était pas l'émétine, mais un alcaloïde inconnu dont l'existence venait de se révéler, grâce au procédé que j'avais employé dans le traitement de la matière première où il était contenu. Cette supposition ne s'est pas confirmée. Des essais que j'ai faits dans le but de fixer mon opinion à ce sujet, il est résulté pour moi la conviction que l'alcaloïde du chlorhydrate cristallisé et l'émétine ne sont qu'une seule et même substance ; que les dissemblances que l'on peut observer entre ces deux alcaloïdes doivent être attribuées à un état de pureté différent ; que l'un est l'émétine pure et l'autre de l'émétine souillée d'une matière étrangère.

Une semblable manière de voir me conduisait naturellement à suspecter l'exactitude de la composition que l'on a donnée à l'émétine. En effet, M. Lefort, dans le travail que j'ai déjà cité, s'appuyant d'une part sur la composition en centièmes de l'émétine établie par M. Dumas en 1823, et, d'autre part, sur la composition du chlorhydrate et du sulfate d'émétine, qui résulte de ses propres analyses, a cru pouvoir présenter l'émétine sous la formule $C^{60}H^{44}Az^{2}O^{16}$. Mais l'émétine analysée par M. Dumas était-elle bien pure? Et le chlorhydrate amorphe préparé et analysé par M. Lefort présente-t-il les caractères d'un composé défini? Il est permis d'en douter et, par suite, de n'avoir pas une confiance absolue dans la formule que je viens de rappeler.

La bonne fortune m'ayant mis en main un composé défini d'émétine avec lequel je pouvais obtenir de l'émétine tout à fait pure, j'en ai profité pour vérifier la composition de cet alcaloïde. Voici comment j'ai procédé.

Tout d'abord, j'ai dû me procurer une provision suffisante de chlorhydrate d'émétine. Pour cela, j'ai mis en opération 300 grammes d'extrait d'ipéca que j'ai traités comme il a été dit au Chapitre précédent. Le chlorhydrate obtenu a été cristallisé 3 fois. Le deux premières fois, la masse cristalline a été pressée fortement pour en exprimer l'eau mère; la troisième fois, les cristaux ont été seulement égouttés, puis placés sur du papier à filtre: lorsqu'ils m'ont paru secs, je les ai triturés, puis exposés au-dessus de l'acide sulfurique pendant deux jours; j'ai achevé de les sécher en les maintenant à l'étuve à une température de 110 à 120 degrés. J'ai obtenu ainsi un sel parfaitement blanc, donnant, avec l'eau, une solution incolore et neutre au tournesol.

L'eau mère de ces cristaux m'a servi à la préparation de l'émétine. Je l'ai précipitée par l'ammoniaque; le précipité a été recueilli sur un filtre et lavé jusqu'à ce qu'il

ne donnât plus de réaction par le nitrate d'argent. Après dessiccation à l'air libre, il a été porté à l'étuve et maintenu à une température de 110 à 120 degrés. Là, il s'est fondu et transformé en une matière vitreuse, transparente, d'une couleur blonde.

C'est sur ces matières ainsi préparées et présentant, je crois, les plus grandes garanties de pureté que j'ai exécuté les analyses dont je vais donner les résultats.

1° *Émétine :*

a.	0gr,221	de matière ont donné.	0,172	eau.
			0,587	acide carbonique.
	0,5	»	0,0264	azote.
b.	0,3	ont donné..........	0,232	eau.
			0,793	acide carbonique.
	0,5	»	0,0271	azote.

La composition en centièmes, calculée d'après ces résultats, doit se représenter ainsi :

	a.	*b.*
Carbone	72,43	72,08
Hydrogène	8,64	8,59
Azote	5,28	5,42
Oxygène	13,65	13,91

2° *Chlorhydrate d'émétine :*

0gr,48 sel ont donné 0gr,242 de chlorure d'argent. Tout calcul fait, je trouve que l'équivalent du chlorhydrate d'émétine est égal à 284,62 et celui de l'émétine à 248,12; que ce sel contient 12,81 pour 100 d'acide chlorhydrique ou 12,46 de chlore.

Deux combustions et deux dosages d'azote m'ont donné les nombres moyens suivants : azote, 4,75 pour 100; carbone, 63,00; hydrogène, 8,15.

La composition en centièmes s'exprimerait donc ainsi :

Carbone	63,00
Hydrogène	8,15
Azote	4,75
Oxygène	11,64
Chlore	12,46

Ces résultats diffèrent considérablement de ceux que M. Lefort a indiqués dans son Mémoire et qui l'ont conduit à donner à l'émétine la formule citée plus haut; aussi ne saurais-je admettre cette formule. D'après les expériences que je viens de rapporter, voici comment on doit représenter l'émétine et son chlorhydrate :

$$C^{30}H^{22}AzO^{4} \qquad C^{30}H^{22}AzO^{4}, HCl$$

Émétine. — Chlorhydrate d'émétine.

La composition en centièmes, l'équivalent de l'émétine et de son chlorhydrate, calculés d'après ces formules, donnent des nombres qui s'accordent d'une manière très-satisfaisante avec ceux fournis par l'expérience. On peut en juger par le rapprochement ci-dessous :

	Émétine.		Chlorhydrate.	
	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.
Équivalent	248,	248,12	284,5	284,62
Carbone	72,58	72,43	63,26	63,00
Hydrogène	8,87	8,64	8,08	8,15
Azote	5,64	5,28	4,92	4,75
Oxygène	12,90	13,65	11,24	11,64
Chlore	»	»	12,47	12,46

Je me crois donc autorisé à proposer cette formule nouvelle, et j'ai la confiance que des recherches qui pourront être faites ultérieurement ne pourront que la confirmer.

Là se termine la première partie du travail que j'ai entrepris sur l'alcaloïde de l'ipécacuanha. Je poursuis mon

étude et j'espère en pouvoir faire connaître bientôt les résultats. Je serai heureux si l'Académie daigne accorder à ce travail quelque intérêt.

ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR LES PHOSPHATES ET LES ARSÉNIATES DE BARYTE ET DE PLOMB;

PAR M. E. DUVILLIER,
Licencié ès Sciences physiques, préparateur de Chimie
à la Faculté des Sciences de Lille.

En étudiant l'action de l'acide nitrique sur le chromate de baryte (1) et sur le chromate de plomb (2), j'ai montré que ces chromates, dans des conditions convenables, étaient décomposés par l'acide nitrique en acide chromique et nitrate de baryte ou nitrate de plomb. Dans ce Mémoire, je me propose de démontrer que l'acide nitrique décompose également les phosphates et les arséniates de baryte et de plomb en acide phosphorique ou acide arsénique avec formation de nitrate de baryte ou de nitrate de plomb.

§ I. — *Action de l'acide nitrique sur le phosphate de baryte.*

Le phosphate de baryte sur lequel ont porté les expériences a été préparé en précipitant à chaud l'acétate de baryte par le phosphate de soude PhO^4Na^2H. Après avoir été parfaitement lavé, puis séché à 150 degrés, le phos-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVIII, p. 260.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXX, p. 204.

phate de baryte ainsi obtenu correspondait exactement à la formule $Ph^2O^8Ba^2H^2$.

Expérience n° 1.

On maintient à l'ébullition :

4 grammes de phosphate de baryte,

20 centimètres cubes d'eau distillée,

$2^{cc},4$ d'acide azotique renfermant $2^{gr},16$ d'acide AzO^3H; dans ces conditions, la dissolution du phosphate de baryte est complète. Par refroidissement, il se dépose des cristaux de nitrate de baryte en beaux octaèdres réguliers parfaitement formés. Après vingt-quatre heures de refroidissement, on sépare les cristaux de leur eau mère et, dans celle-ci, on dose la baryte et l'acide phosphorique. On trouve ainsi que l'eau mère renferme $1^{gr},010$ d'acide phosphorique (Ph^2O^5) et $0^{gr},745$ de baryte (BaO); soit, pour le rapport de l'acide phosphorique à la baryte, 57,55 : 42,45 pour 100 parties d'acide phosphorique et de baryte contenues dans la liqueur.

Expérience n° 2.

4 grammes de phosphate de baryte,

20 centimètres cubes d'eau distillée,

$4^{cc},8$ d'acide nitrique, renfermant $4^{gr},32$ d'acide (AzO^3H), sont traités comme dans l'expérience qui précède; la dissolution du phosphate de baryte est également complète; par refroidissement, il se dépose des cristaux de nitrate de baryte, et, après vingt-quatre heures, l'eau mère renferme $0^{gr},835$ d'acide phosphorique et $0^{gr},082$ de baryte; soit, pour le rapport de l'acide phosphorique à la baryte, 91,06 : 8,94.

Expérience n° 3.

4 grammes de phosphate de baryte,

20 centimètres cubes d'eau distillée,

$7^{cc},2$ d'acide nitrique, renfermant $6^{gr},48$ d'acide (AzO^3H), sont traités comme précédemment; dans ces conditions, il se forme à l'ébullition un précipité grenu de nitrate de baryte qui

augmente par refroidissement. Après vingt-quatre heures, l'eau mère renferme $0^{gr},897$ d'acide phosphorique et $0^{gr},066$ de baryte; soit, pour le rapport de l'acide phosphorique à la baryte, 93,15 : 6,85.

Expérience n° 4.

4 grammes de phosphate de baryte,
10 centimètres cubes d'eau distillée,
$2^{cc},4$ d'acide nitrique, renfermant $2^{gr},16$ d'acide (AzO^3H), sont traités comme précédemment; il se forme à l'ébullition un précipité grenu de nitrate de baryte qui désormais se retrouvera dans toutes les expériences qui vont suivre. Après vingt-quatre heures, l'eau mère renferme $0^{gr},808$ d'acide phosphorique et $0^{gr},213$ de baryte; soit, pour le rapport de l'acide phosphorique à la baryte, 79,14 : 20,86.

Expérience n° 5.

4 grammes de phosphate de baryte,
10 centimètres cubes d'eau distillée,
$4^{cc},8$ d'acide nitrique, renfermant $4^{gr},32$ d'acide (AzO^3H), sont traités comme précédemment; l'eau mère fournit $0^{gr},748$ d'acide phosphorique et $0^{gr},020$ de baryte; soit, pour le rapport de l'acide phosphorique à la baryte, 97,40 : 2,60.

Expérience n° 6.

4 grammes de phosphate de baryte,
10 centimètres cubes d'eau distillée,
$7^{cc},2$ d'acide nitrique, renfermant $6^{gr},48$ d'acide (AzO^3H), sont traités comme précédemment; après vingt-quatre heures, l'eau mère renferme $0^{gr},861$ d'acide phosphorique et $0^{gr},015$ de baryte; soit, pour le rapport de l'acide phosphorique à la baryte, 98,29 : 1,71.

Expérience n° 7.

4 grammes de phosphate de baryte,
10 centimètres cubes d'eau distillée,
$9^{cc},6$ d'acide nitrique, renfermant $8^{gr},64$ d'acide (AzO^3H),

sont traités comme précédemment; après vingt-quatre heures de refroidissement, l'eau mère renferme $0^{gr},900$ d'acide phosphorique et $0^{gr},013$ de baryte; soit, pour le rapport de l'acide phosphorique à la baryte, 98,58 : 1,42.

Expérience n° 8.

4 grammes de phosphate de baryte,
5 centimètres cubes d'eau distillée,
$4^{cc},8$ d'acide nitrique, renfermant $4^{gr},32$ d'acide (AzO^3H), fournissent, dans les mêmes conditions, une eau mère qui renferme $0^{gr},550$ d'acide phosphorique et $0^{gr},005$ de baryte; soit, pour le rapport de l'acide phosphorique à la baryte, 99,10:0,90.

Expérience n° 9.

4 grammes de phosphate de baryte,
5 centimètres cubes d'eau distillée,
$7^{cc},2$ d'acide nitrique, renfermant $6^{gr},48$ d'acide (AzO^3H), ont fourni une eau mère renfermant $0^{gr},735$ d'acide phosphorique et $0^{gr},005$ de baryte; soit, pour le rapport de l'acide phosphorique à la baryte, 99,33 : 0,67.

Expérience n° 10.

4 grammes de phosphate de baryte,
5 centimètres cubes d'eau distillée,
$9^{cc},6$ d'acide nitrique, renfermant $8^{gr},64$ d'acide (AzO^3H), sont traités comme dans les expériences qui précèdent; après vingt-quatre heures, l'eau mère renferme $0^{gr},781$ d'acide phosphorique et $0^{gr},003$ de baryte; soit donc, pour le rapport de l'acide phosphorique à la baryte, 99,62 : 0,38.

Le tableau suivant résume ces expériences :

NUMÉRO d'ordre des expériences.	PHOSPHATE de baryte.	EAU.	ACIDE nitrique.	ACIDE phosphorique trouvé.	OXYDE de baryum trouvé.	RAPPORT $Ph^2O^5 : BaO$.
	gr	cc	gr	gr	gr	
1	4	20	2,16	1,010	0,745	57,55:42,45
2	4	20	4,32	0,835	0,082	91,06: 8,94
3	4	20	6,48	0,897	0,066	93,15: 6,85
4	4	10	2,16	0,808	0,213	79,14:20,86
5	4	10	4,32	0,748	0,020	97,40: 2,60
6	4	10	6,48	0,861	0,015	98,29: 1,71
7	4	10	8,64	0,900	0,013	98,58: 1,42
8	4	5	4,32	0,550	0,005	99,10: 0,90
9	4	5	6,48	0,735	0,005	99,33: 0,67
10	4	5	8,64	0,781	0,003	99,62: 0,38

On voit, d'après ces expériences, que, sous l'action de l'acide nitrique, le phosphate de baryte est décomposé en acide phosphorique et nitrate de plomb qui se précipite presque entièrement, si les quantités d'eau et d'acide nitrique sont convenablement choisies pour rendre insoluble le nitrate de baryte dans les conditions de l'expérience.

Enfin si, à la dissolution complète du phosphate de baryte obtenue comme dans l'expérience n° 1, en prenant 4 grammes de phosphate de baryte, 20 centimètres cubes d'eau et $2^{gr},16$ d'acide nitrique, on vient à ajouter de l'eau en quantité quelconque, la liqueur reste limpide. Or $2^{gr},16$ d'acide nitrique pour 4 grammes de phosphate de baryte représentent la quantité d'acide nitrique exigée par la théorie, d'après la formule

$$Ph^2O^8Ba^2H^2 + 4(AzO^3H) = 2(PhO^4H^3) + 2(Az^2O^6Ba),$$

pour effectuer la transformation complète de la baryte du phosphate de baryte en nitrate de baryte.

§ II. — *Action de l'acide nitrique sur l'arséniate de baryte.*

On a obtenu l'arséniate de baryte sur lequel ont porté les expériences en précipitant à chaud l'acétate de baryte par l'arséniate de soude AsO^4Na^2H. Ainsi préparé, l'arséniate de baryte, après avoir été parfaitement lavé, puis séché à 150 degrés, correspondait exactement à la formule $As^2O^8Ba^2H^2$.

Expérience n° 1.

On maintient à l'ébullition, comme dans les expériences sur le phosphate de baryte :

4 grammes d'arséniate de baryte,

20 centimètres cubes d'eau distillée,

2 centimètres cubes d'acide nitrique renfermant $1^{gr},82$ d'acide (AzO^3H). Dans ces conditions, la dissolution de l'arséniate de baryte est complète. Par refroidissement, il se dépose des cristaux de nitrate de baryte en beaux cristaux. Après vingt-quatre heures, on sépare les cristaux de leur eau mère et, dans celle-ci, on dose la baryte et l'acide arsénique. On trouve ainsi que l'eau mère renferme $1^{gr},396$ d'acide arsénique (As^2O^5) et $0^{gr},760$ de baryte (BaO) ; soit, pour le rapport de l'acide arsénique à la baryte, 64,75 : 35,25 pour 100 parties d'acide arsénique et de baryte tenues en solution dans la liqueur.

Expérience n° 2.

4 grammes d'arséniate de baryte,

20 centimètres cubes d'eau distillée,

4 centimètres cubes d'acide nitrique, renfermant $3^{gr},64$ d'acide (AzO^3H), sont traités comme précédemment ; la dissolution de l'arséniate de baryte est encore complète, mais la liqueur ne tarde pas à laisser cristalliser du nitrate de baryte. Après vingt-quatre heures de refroidissement, l'eau mère renferme $1^{gr},292$ d'acide arsénique et $0^{gr},184$ de baryte ; soit, pour le rapport de l'acide arsénique à la baryte, 87,53 : 12,47.

Expérience n° 3.

4 grammes d'arséniate de baryte,

20 centimètres cubes d'eau distillée,

6 centimètres cubes d'acide nitrique, renfermant 5gr,46 d'acide (AzO^3H), sont traités comme précédemment; dans ces conditions, il se forme, même à l'ébullition, un précipité grenu de nitrate de baryte qui augmente ensuite par refroidissement. Après vingt-quatre heures, l'eau mère renferme 1gr,355 d'acide arsénique et 0gr,097 de baryte; soit, pour le rapport de l'acide arsénique à la baryte, 93,32 : 6,68.

Expérience n° 4.

4 grammes d'arséniate de baryte,

20 centimètres cubes d'eau distillée,

8 centimètres cubes d'acide nitrique, renfermant 7gr,28 d'acide (AzO^3H), sont traités comme précédemment; à l'ébullition, il se forme un précipité grenu de nitrate de baryte qui, désormais, se retrouvera dans toutes les expériences qui vont suivre. Après vingt-quatre heures de refroidissement, l'eau mère renferme 1gr,374 d'acide arsénique et 0gr,074 de baryte; soit, pour le rapport de l'acide arsénique à la baryte, 94,89 : 5,11.

Expérience n° 5.

4 grammes d'arséniate de baryte,

10 centimètres cubes d'eau distillée,

2 centimètres cubes d'acide nitrique, renfermant 1gr,82 d'acide (AzO^3H), fournissent, après vingt-quatre heures, une eau mère qui contient 1gr,190 d'acide arsénique et 0gr,305 de baryte; soit, pour le rapport de l'acide arsénique à la baryte, 79,60 : 20,40.

Expérience n° 6.

4 grammes d'arséniate de baryte,

10 centimètres cubes d'eau distillée,

4 centimètres cubes d'acide nitrique, renfermant 3gr,64 d'acide (AzO^3H), sont traités comme précédemment; l'eau mère four-

nit 1gr, 157 d'acide arsénique et 0gr, 045 de baryte; soit, pour le rapport de l'acide arsénique à la baryte, 96,25 : 3,75.

Expérience n° 7.

4 grammes d'arséniate de baryte,
10 centimètres cubes d'eau distillée,
6 centimètres cubes d'acide nitrique, renfermant 5gr,46 d'acide (AzO^3H), fournissent, dans les mêmes conditions, une eau mère qui renferme 1gr, 167 d'acide arsénique et 0gr, 028 de baryte; soit, pour le rapport de l'acide arsénique à la baryte, 97,65 : 2,35.

Expérience n° 8.

4 grammes d'arséniate de baryte,
10 centimètres cubes d'eau distillée,
8 centimètres cubes d'acide nitrique, renfermant 7gr, 28 d'acide (AzO^3H), donnent, dans les mêmes conditions, une eau mère renfermant 1gr, 219 d'acide arsénique et 0gr, 023 de baryte; soit, pour le rapport de l'acide arsénique à la baryte, 98,15 : 1,85.

Expérience n° 9.

4 grammes d'arséniate de baryte,
5 centimètres cubes d'eau distillée,
4 centimètres cubes d'acide nitrique, renfermant 3gr, 64 d'acide (AzO^3H), sont traités comme précédemment; on obtient, après vingt-quatre heures, une eau mère renfermant 0gr, 792 d'acide arsénique et 0gr, 008 de baryte; soit, pour le rapport de l'acide arsénique à la baryte, 99,00 : 1,00.

Expérience n° 10.

4 grammes d'arséniate de baryte,
5 centimètres cubes d'eau distillée,
6 centimètres cubes d'acide nitrique, renfermant 5gr, 46 d'acide (AzO^3H), fournissent une eau mère qui contient 0gr, 917 d'acide arsénique et 0gr, 009 de baryte; soit, pour le rapport de l'acide arsénique à la baryte, 99,03 : 0,97.

Expérience n° 11.

4 grammes d'arséniate de baryte,

5 centimètres cubes d'arséniate de baryte,

8 centimètres cubes d'acide nitrique, renfermant 7gr,28 d'acide (AzO^3H), sont traités comme dans les expériences qui précèdent; après vingt-quatre heures de refroidissement, l'eau mère renferme 1gr,021 d'acide arsénique et 0gr,007 de baryte; soit, pour le rapport de l'acide arsénique à la baryte, 99,32 : 0,68.

Le tableau suivant résume ces différentes expériences.

NUMÉRO d'ordre des expériences.	ARSÉNIATE de baryte.	EAU.	ACIDE nitrique.	ACIDE arsénique trouvé.	OXYDE de baryum trouvé.	RAPPORT Ph^2O^5 : BaO.
	gr	cc	gr	gr	gr	
1	4	20	1,82	1,396	0,760	64,65:35,25
2	4	20	3,64	1,292	0,184	87,53:12,47
3	4	20	5,46	1,355	0,097	93,32: 6,68
4	4	20	7,28	1,374	0,074	94,89: 5,11
5	4	10	1,82	1,190	0,305	79,60:20,40
6	4	10	3,64	1,157	0,045	96,25: 3,75
7	4	10	5,46	1,167	0,028	97,65: 2,35
8	4	10	7,28	1,219	0,023	98,15: 1,85
9	4	5	3,64	0,792	0,008	99,00: 1,00
10	4	5	5,46	0,917	0,009	99,03: 0,97
11	4	5	7,28	1,021	0,007	99,32: 0,68

On voit, par ces expériences, que, sous l'action de l'acide nitrique, l'arséniate de baryte est décomposé en acide arsénique et nitrate de baryte qui se précipite presque complétement si les quantités d'eau et d'acide nitrique sont convenablement choisies pour rendre insoluble le nitrate de baryte dans les conditions de l'expérience. Or on a vu précédemment que le phosphate de baryte, dans des conditions identiquement semblables à celles dans lesquelles on vient de placer l'arséniate de baryte, était décomposé en acide phosphorique et nitrate de baryte.

Enfin, comme pour le phosphate de baryte, si à la dissolution complète de l'arséniate de baryte obtenue en suivant les indications données dans l'expérience n° 1, en prenant 4 grammes d'arséniate de baryte, 20 centimètres cubes d'eau et $1^{gr},82$ d'acide nitrique, on vient à ajouter de l'eau en quantité quelconque, la liqueur reste limpide. Or, $1^{gr},82$ d'acide nitrique pour 4 grammes d'arséniate de baryte représente la quantité d'acide nitrique exigée par la théorie pour effectuer la transformation complète de la baryte de l'arséniate de baryte en nitrate de baryte, d'après la formule

$$As^2O^8Ba^2H^2 + 4(AzO^3H) = 2(AsO^4H^3) + 2(Az^2O^6Ba).$$

On voit donc que le phosphate de baryte et l'arséniate de baryte se comportent identiquement de la même manière en présence de l'acide azotique.

§ III. — *Action de l'acide nitrique sur le phosphate de plomb.*

Le phosphate de plomb, sur lequel ont porté les expériences, a été préparé en précipitant à chaud l'acétate de plomb par le phosphate de soude PhO^4Na^2H. Le phosphate de plomb ainsi obtenu, après avoir été lavé et séché à 150 degrés, répondait à la formule $Ph^2O^8Pb^3$.

Expérience n° 1.

On maintient à l'ébullition, comme dans les expériences sur le phosphate de baryte et sur l'arséniate de baryte :

5 grammes de phosphate de plomb,

20 centimètres cubes d'eau distillée,

$5^{cc},4$ d'acide azotique, renfermant $4^{gr},65$ d'acide (AzO^3H). A l'ébullition, la dissolution du phosphate de plomb est complète. Par refroidissement, il se dépose des cristaux très-nets de nitrate de plomb. Après vingt-quatre heures, on sépare les cris-

taux de leur eau mère et, dans celle-ci, on dose l'acide phosphorique et l'oxyde de plomb. On trouve ainsi que l'eau mère renferme $0^{gr},838$ d'acide phosphorique (Ph^2O^5) et $2^{gr},195$ d'oxyde de plomb (PbO); soit, pour le rapport de l'acide phosphorique à l'oxyde de plomb, 27,63 : 72,37 pour 100 parties d'acide phosphorique et d'oxyde de plomb tenues en solution dans la liqueur.

Expérience n° 2.

5 grammes de phosphate de plomb,

20 centimètres cubes d'eau distillée,

$7^{cc},2$ d'acide nitrique, renfermant $6^{gr},20$ d'acide (AzO^3H), sont traités comme dans l'expérience qui précède; après vingt-quatre heures de refroidissement, l'eau mère renferme $0^{gr},831$ d'acide phosphorique et $1^{gr},439$ d'oxyde de plomb; soit, pour le rapport de l'acide phosphorique à l'oxyde de plomb, 36,60 : 63,40.

Expérience n° 3.

5 grammes de phosphate de plomb,

20 centimètres cubes d'eau distillée,

9 centimètres cubes d'acide nitrique, renfermant $7^{gr},75$ d'acide (AzO^3H), sont traités comme précédemment; après vingt-quatre heures de refroidissement, l'eau mère renferme $0^{gr},838$ d'acide phosphorique et $1^{gr},168$ d'oxyde de plomb; soit, pour le rapport de l'acide phosphorique à l'oxyde de plomb, 41,77 : 58,23.

Expérience n° 4.

5 grammes de phosphate de plomb,

10 centimètres cubes d'eau distillée,

$5^{cc},4$ d'acide nitrique, renfermant $4^{gr},65$ d'acide (AzO^3H), sont traités comme précédemment. A l'ébullition, la dissolution du phosphate est complète, mais elle ne tarde pas, par refroidissement, à laisser cristalliser du nitrate de plomb; après vingt-quatre heures, l'eau mère renferme $0^{gr},641$ d'acide phosphorique et $0^{gr},480$ d'oxyde de plomb; soit, pour le rapport de l'acide phosphorique à l'oxyde de plomb, 42,82 : 57,18.

Expérience n° 5.

5 grammes de phosphate de plomb,
11 centimètres cubes d'eau distillée,
7^{cc},2 d'acide nitrique, renfermant 6^{gr},20 d'acide (AzO^3H), sont traités comme précédemment ; après vingt-quatre heures de refroidissement, l'eau mère renferme 0^{gr},725 d'acide phosphorique et 0^{gr},390 d'oxyde de plomb ; soit, pour le rapport de l'acide phosphorique à l'oxyde de plomb, 65,02 : 34,98.

Expérience n° 6.

5 grammes de phosphate de plomb,
10 centimètres cubes d'eau distillée,
9 centimètres cubes d'acide nitrique, renfermant 7^{gr},75 d'acide (AzO^3H), sont traités de la même manière; après vingt-quatre heures de refroidissement, l'eau mère renferme 0,711 d'acide phosphorique et 0^{gr},313 d'oxyde de plomb; soit, pour le rapport de l'acide phosphorique à l'oxyde de plomb, 69,43 : 30,57.

Expérience n° 7.

5 grammes de phosphate de plomb,
5 centimètres cubes d'eau distillée,
5^{cc},4 d'acide nitrique, renfermant 4^{gr},65 d'acide (AzO^3H), sont traités comme dans les expériences qui précèdent; après vingt-quatre heures, l'eau mère renferme 0^{gr},564 d'acide phosphorique et 0^{gr},121 d'oxyde de plomb; soit, pour le rapport de l'acide phosphorique à l'oxyde de plomb, 82,33 : 17,67.

Expérience n° 8.

5 grammes de phosphate de plomb,
5 centimètres cubes d'eau distillée,
7^{cc},2 d'acide nitrique, renfermant 6^{gr},20 d'acide (AzO^3H), sont traités comme précédemment; l'eau mère fournit 0^{gr},609 d'acide phosphorique et 0^{gr},116 d'oxyde de plomb ; soit, pour le rapport de l'acide phosphorique à l'oxyde de plomb, 84,00 : 16,00.

Expérience n° 9.

5 grammes de phosphate de plomb,

5 centimètres cubes d'eau distillée,

$9^{cc},0$ d'acide nitrique, renfermant $7^{gr},75$ d'acide (AzO^3H), fournissent, dans les mêmes conditions, une eau mère qui renferme $0^{gr},639$ d'acide phosphorique et $0^{gr},077$ d'oxyde de plomb; soit, pour le rapport de l'acide phosphorique à l'oxyde de plomb, 87,41 : 12,59.

Expérience n° 10.

5 grammes de phosphate de plomb,

5 centimètres cubes d'eau distillée,

$10^{cc},8$ d'acide nitrique, renfermant $9^{gr},30$ d'acide (AzO^3H), sont traités comme précédemment; après vingt-quatre heures de refroidissement, l'eau mère contient $0^{gr},654$ d'acide phosphorique et $0^{gr},073$ d'oxyde de plomb; soit, pour le rapport de l'acide phosphorique à l'oxyde de plomb, 89,96 : 10,04.

Expérience n° 11.

5 grammes de phosphate de plomb,

$9^{cc},0$ d'acide nitrique, renfermant $7^{gr},75$ d'acide (AzO^3H), sont traités comme précédemment; ils fournissent, après vingt-quatre heures, une eau mère renfermant $0^{gr},500$ d'acide phosphorique et $0^{gr},003$ d'oxyde de plomb; soit, pour le rapport de l'acide phosphorique à l'oxyde de plomb, 99,41 : 0,59,

Expérience n° 12.

5 grammes de phosphate de plomb,

$10^{cc},8$ d'acide nitrique, renfermant $9^{gr},30$ d'acide (AzO^3H), sont traités comme précédemment, et l'on obtient une eau mère renfermant $0^{gr},770$ d'acide phosphorique et $0^{gr},003$ d'oxyde de plomb; soit, pour le rapport de l'acide phosphorique à l'oxyde de plomb, 99,62 : 0,38.

Le tableau suivant résume ces différentes expériences :

NUMÉRO d'ordre des expériences.	PHOSPHATE de plomb.	EAU.	ACIDE nitrique.	ACIDE phosphorique trouvé.	OXYDE de plomb trouvé.	RAPPORT Ph^2O^5 : PbO.
	gr	cc	gr	gr	gr	
1	5	20	4,65	0,838	2,195	27,63:72,37
2	5	20	6,20	0,831	1,439	36,60:63,40
3	5	20	7,75	0,838	1,168	41,77:58,23
4	5	10	4,65	0,641	0,480	42,82:57,18
5	5	10	6,20	0,725	0,390	65,02:34,98
6	5	10	7,75	0,711	6,313	69,43:30,57
7	5	5	4,65	0,564	0,121	82,33:17,67
8	5	5	6,20	0,609	0,116	84,00:16,00
9	5	5	7,75	0,639	0,077	87,41:12,59
10	5	5	9,30	0,654	0,073	89,96:10,04
11	5	0	7,75	0,500	0,003	99,41: 0,59
12	5	0	9,30	0,770	0,003	99,62: 0,38

On voit, d'après ces expériences, que le phosphate de plomb se trouve décomposé par l'acide nitrique en acide phosphorique et nitrate de plomb qui se précipite presque complétement, à la condition, toutefois, de ne pas ajouter d'eau à l'acide nitrique à 40 degrés Baumé dont on s'est servi pour toutes ces expériences; tandis que l'on a vu précédemment que le phosphate de baryte et l'arséniate de baryte étaient décomposés, lors même que l'acide nitrique se trouvait étendu d'environ la moitié de son volume d'eau.

Enfin, si à la dissolution complète et bouillante du phosphate de plomb obtenue comme dans l'expérience n° 1, en prenant 5 grammes de phosphate de plomb, 20 centimètres cubes d'eau distillée et $4^{gr},65$ d'acide nitrique, on vient à ajouter de l'eau, la liqueur ne tarde pas à laisser déposer des cristaux en petites aiguilles de phosphate biplombique $Ph^2O^8Pb^2H^2$.

En effet, soumises à l'analyse, ces aiguilles ont offert la composition suivante :

Acide phosphorique................	23,39
Oxyde de plomb..................	72,40

Or la composition du phosphate biplombique, calculée d'après la formule $Ph^2O^8Pb^2H^2$, donne :

Acide phosphorique................	23,43
Oxyde de plomb	73,59

On doit remarquer en outre que, pour obtenir la dissolution complète du phosphate de plomb, dans l'expérience n° 1, on a dû prendre pour 5 grammes de phosphate de plomb et 20 centimètres cubes d'eau $4^{gr},65$ d'acide nitrique; c'est-à-dire une quantité d'acide nitrique deux fois plus grande que celle indiquée par la théorie pour effectuer la transformation complète de l'oxyde de plomb du phosphate de plomb en nitrate de plomb, d'après la formule

$$Ph^2O^8Pb^3 + 6(AzO^3H) = 2(PhO^4H^3) + 3(Az^2O^6Pb).$$

§ IV. — *Action de l'acide nitrique sur l'arséniate de plomb.*

On a obtenu l'arséniate de plomb sur lequel ont porté les expériences, en précipitant à chaud l'acétate de plomb par l'arséniate de soude AsO^4Na^2H. L'arséniate de plomb ainsi préparé, après avoir été parfaitement lavé et séché à 150 degrés, répondait à la formule $As^2O^8Pb^3$.

Expérience n° 1.

On maintient à l'ébullition, comme pour les expériences sur le phosphate de plomb,

5 grammes d'arséniate de plomb,
20 centimètres cubes d'eau distillée,
$4^{cc},8$ d'acide azotique, renfermant $4^{gr},10$ d'acide (AzO^3H).

Dans ces conditions, la dissolution de l'arséniate de plomb est complète à l'ébullition; par refroidissement, il se dépose quelques cristaux de nitrate de plomb en octaèdres réguliers. Après vingt-quatre heures, on sépare les cristaux de leur eau-mère, et dans celle-ci on dose l'acide arsénique et l'oxyde de plomb. On trouve ainsi que l'eau mère renferme $0^{gr},719$ d'acide arsénique [Az^2O^5 et $1^{gr},888$ d'oxyde de plomb (PbO)]; soit, pour le rapport de l'acide arsénique à l'oxyde de plomb, 27,58 : 72,42 pour 100 parties d'acide arsénique et d'oxyde de plomb tenues en solution dans la liqueur.

Expérience n° 2.

5 grammes d'arséniate de plomb,

20 centimètres cubes d'eau distillée,

$7^{cc},2$ d'acide nitrique, renfermant $6^{gr},15$ d'acide (AzO^3H), sont traités comme dans l'expérience qui précède. A l'ébullition, la solution de l'arséniate de plomb est complète et, par refroidissement, on obtient une belle cristallisation de nitrate de plomb. Après vingt-quatre heures, l'eau mère renferme $1^{gr},282$ d'acide arsénique et $1^{gr},470$ d'oxyde de plomb; soit, pour le rapport de l'acide arsénique à l'oxyde de plomb, 46,58 : 53,42.

Expérience n° 3.

5 grammes d'arséniate de plomb,

20 centimètres cubes d'eau distillée,

$9^{cc},6$ d'acide nitrique, renfermant $8^{gr},20$ d'acide (AzO^3H), sont traités comme précédemment; on obtient, après vingt-quatre heures, une eau mère renfermant $1^{gr},263$ d'acide arsénique et et $1^{gr},083$ d'oxyde de plomb; soit, pour le rapport de l'acide arsénique à l'oxyde de plomb, 53,84 : 46,16.

Expérience n° 4.

5 grammes d'arséniate de plomb,

10 centimètres cubes d'eau distillée,

$4^{cc},8$ d'acide nitrique, renfermant $4^{gr},1$ d'acide (AzO^3H), traités dans les mêmes conditions, donnent, après vingt-quatre

heures, une eau mère renfermant $1^{gr},094$ d'acide arsénique et $0^{gr},597$ d'oxyde de plomb; soit, pour le rapport de l'acide arsénique à l'oxyde de plomb, 64,70 : 35,30.

Expérience n° 5.

5 grammes d'arséniate de plomb,
10 centimètres cubes d'eau distillée,
$7^{cc},2$ d'acide nitrique, renfermant $6^{gr},15$ d'acide (AzO^3H), sont traités comme précédemment; il se forme, à l'ébullition, un précipité grenu de nitrate de plomb qui, désormais, se trouvera dans toutes les expériences qui vont suivre. Après vingt-quatre heures de refroidissement, l'eau mère renferme $1^{gr},125$ d'acide arsénique et $0^{gr},397$ d'oxyde de plomb; soit, pour le rapport de l'acide arsénique à l'oxyde de plomb, 73,92 : 26,08.

Expérience n° 6.

5 grammes d'arséniate de plomb,
10 centimètres cubes d'eau distillée,
$9^{cc},6$ d'acide nitrique, renfermant $8^{gr},2$ d'acide (AzO^3H), sont traités comme précédemment; après vingt-quatre heures, l'eau mère renferme $1^{gr},198$ d'acide arsénique et $0^{gr},343$ d'oxyde de plomb; soit, pour le rapport de l'acide arsénique à l'oxyde de plomb, 77,74 : 22,26.

Expérience n° 7.

5 grammes d'arséniate de plomb,
5 centimètres cubes d'eau distillée.
$4^{cc},8$ d'acide nitrique, renfermant $4^{gr},1$ d'acide (AzO^3H). On obtient, après vingt-quatre heures, une eau mère renfermant $0^{gr},958$ d'acide arsénique et $0^{gr},165$ d'oxyde de plomb; soit, pour le rapport de l'acide arsénique à l'oxyde de plomb, 85,31 : 14,69.

Expérience n° 8.

5 grammes d'arséniate de plomb,
5 centimètres cubes d'eau distillée,
$7^{cc},2$ d'acide nitrique, renfermant $6^{gr},15$ d'acide (AzO^3H),

sont traités comme précédemment; l'eau mère obtenue renferme 1gr,073 d'acide arsénique et 0gr,127 d'oxyde de plomb; soit, pour le rapport de l'acide arsénique à l'oxyde de plomb, 89,42 : 10,58.

Expérience n° 9.

5 grammes d'arséniate de plomb,

5 centimètres cubes d'eau distillée,

9cc,6 d'acide nitrique, renfermant 8gr,2 d'acide (AzO^3H), sont traités comme précédemment; après vingt-quatre heures de refroidissement, l'eau mère contient 1gr,115 d'acide arsénique et 0gr,090 d'oxyde de plomb; soit, pour le rapport de l'acide arsénique à l'oxyde de plomb, 92,53 : 7,47.

Expérience n° 10.

5 grammes d'arséniate de plomb,

7cc,2 d'acide nitrique, renfermant 6gr,15 d'acide (AzO^3H), sont traités comme précédemment; après refroidissement, l'eau mère renferme 1gr,011 d'acide arsénique et 0gr,007 d'oxyde de plomb; soit, pour le rapport de l'acide arsénique à l'oxyde de plomb, 99,31 : 0,69.

Expérience n° 11.

5 grammes d'arséniate de plomb,

9cc,6 d'acide nitrique, renfermant 8gr,2 d'acide (AzO^3H), sont traités comme précédemment; après vingt-quatre heures de refroidissement, l'eau mère renferme 1gr,063 d'acide arsénique et 0gr,006 d'oxyde de plomb; soit, pour le rapport de l'acide arsénique à l'oxyde de plomb, 99,44 : 0,56.

Le tableau suivant résume ces différentes expériences.

NUMÉRO d'ordre des expériences.	ARSÉNIATE de plomb.	EAU.	ACIDE nitrique.	ACIDE arsénique trouvé.	OXYDE de plomb trouvé.	RAPPORT $As^2O^5 : PbO$.
	gr	cc	gr	gr	gr	
1	5	20	4,10	0,719	1,888	27,58:72,42
2	5	20	6,15	1,282	1,470	46,58:53,42
3	5	20	8,20	1,263	1,083	53,84:46,16
4	5	10	4,10	1,094	0,597	64,70:35,30
5	5	10	6,15	1,125	0,397	73,92:26,08
6	5	10	8,20	1,198	0,343	77,74:22,26
7	5	5	4,10	0,958	0,165	85,31:14,69
8	5	5	6,15	1,073	0,127	89,42:10,58
9	5	5	8,20	1,115	0,090	92,53: 7,47
10	5	0	6,15	1,011	0,007	99,31: 0,69
11	5	0	8,20	1,063	0,006	99,44: 0,56

Ces expériences montrent que l'arséniate de plomb est décomposé par l'acide nitrique en acide arsénique et nitrate de plomb, qui se précipite presque complétement, à la condition toutefois de ne pas ajouter d'eau à l'acide nitrique à 40 degrés Baumé dont on s'est servi pour toutes ces expériences. On a vu, dans ce qui précède, que, dans dans les mêmes conditions, le phosphate de plomb se trouvait également décomposé en acide phosphorique et nitrate de plomb.

Enfin, si l'on vient à ajouter de l'eau à la dissolution complète et bouillante de l'arséniate de plomb, obtenue en prenant 5 grammes d'arséniate de plomb, 20 centimètres cubes d'eau et $4^{gr},10$ d'acide nitrique, comme dans l'expérience n° 1, la liqueur laisse immédiatement précipiter des paillettes cristallines d'arséniate biplombique ($As^2O^8Pb^2H^2$). En effet, l'analyse de ces paillettes indique qu'elles renferment :

Acide arsénique.................. 31,98

Oxyde de plomb................. 63,22

Or la composition de l'arséniate biplombique, calculée d'après la formule $Ph^2O^8Pb^2H^2$, donne :

Acide arsénique..................	33,14
Oxyde de plomb	64,27

On doit remarquer en outre que, pour obtenir la dissolution complète de l'arséniate de plomb dans l'expérience n° 1, on doit prendre, pour 5 grammes d'arséniate de plomb et 20 centimètres cubes d'eau, 4^{gr},10 d'acide nitrique, c'est-à-dire une quantité d'acide nitrique 2 fois plus grande que celle indiquée par la formule

$$As^2O^8Pb^3 + 6\,(AzO^3H) = 2\,(AsO^4H^3) + 3\,(Az^2O^6Pb),$$

pour effectuer la transformation complète de l'oxyde de plomb contenu dans l'arséniate de plomb en nitrate de plomb. Or on a vu, dans les expériences sur le phosphate de plomb, que ce sel se comportait de la même manière que l'arséniate de plomb en présence de l'acide nitrique.

De l'ensemble de ces recherches il résulte : Que le phosphate de baryte et l'arséniate de baryte sont décomposés par l'acide nitrique, beaucoup plus facilement que le phosphate de plomb et l'arséniate de plomb ;

Que l'eau n'a pas d'action sur les solutions du phosphate de baryte et de l'arséniate de baryte obtenues en prenant la plus petite quantité possible d'acide nitrique, tandis que les dissolutions de phosphate de plomb et d'arséniate de plomb, obtenues également en prenant le moins possible d'acide nitrique, sont décomposées par l'eau en donnant naissance à du phosphate biplombique et à de l'arséniate biplombique qui se précipitent en cristaux.

Le chromate de baryte et le chromate de plomb m'avaient offert précédemment des résultats analogues [1].

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVIII, p. 260, et t. XXX, p. 204.

RECHERCHES SUR L'ÉLASTICITÉ DE L'AIR SOUS DE FAIBLES PRESSIONS;

Par M. E.-H. AMAGAT.

Il y a quelques années, deux physiciens russes, MM. Mendeleeff et Kirpitschoff, ont publié plusieurs séries d'expériences relatives à la compressibilité des gaz sous de faibles pressions.

Il résulte de ce travail que, contrairement aux idées généralement reçues aujourd'hui sur la constitution des gaz, ces corps, et surtout l'air, s'écarteraient de la loi de Mariotte dans ces conditions, de telle sorte que la valeur du rapport $\frac{pv}{p'v'}$ deviendrait plus petite que l'unité.

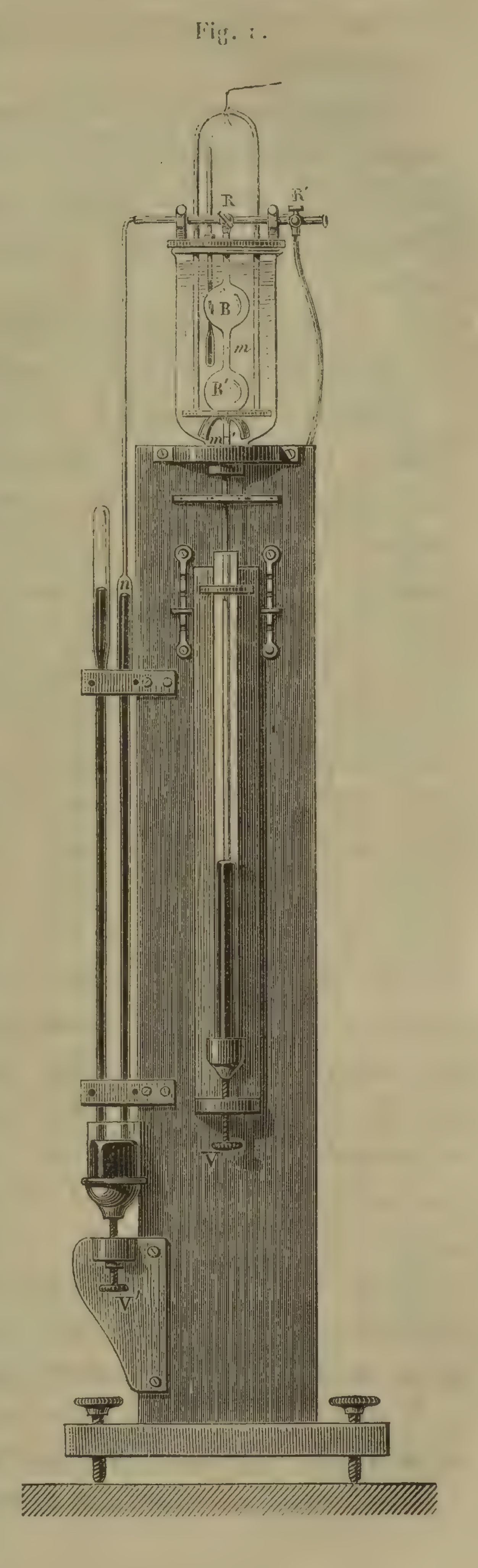
Depuis longtemps déjà j'avais songé à compléter les recherches que j'ai déjà faites sur ce sujet, en étudiant précisément la compressibilité des gaz sous de faibles pressions; la publication du travail que je viens de citer m'a décidé à donner suite à mon projet, et je donne aujourd'hui les résultats de mes recherches; ils sont très-différents, comme on va le voir, de ceux du travail dont je viens de parler.

Description de l'appareil et marche des expériences.

Le gaz à étudier est renfermé dans deux boules en verre très-épais, B et B' (*fig.* 1) jaugeant chacune un peu plus de 100 centimètres cubes; la boule inférieure est terminée par un tube vertical, long et étroit, KK' qui plonge dans un autre tube en verre de large diamètre NN', et faisant ici l'office de la cuvette profonde, dans l'expérience classique sur la loi de Mariotte. Cette longue cuvette est portée par un petit support fixé à une vis, qui permet de l'élever ou de l'abaisser de quelques centimètres; elle glisse entre deux

guides qui sont portés, ainsi que la vis V, par une planchette qui peut elle-même s'élever ou s'abaisser, et être fixée à la hauteur que l'on veut au moyen d'une double crémaillère verticale.

Fig. 1.



Les deux boules B et B′ sont maintenues dans un manchon de verre rempli d'eau et qui est fixé à la planche même qui porte les crémaillères soutenant la cuvette longue, ainsi que les différentes autres pièces de l'appareil.

Un agitateur rend uniforme la température de l'eau dont un thermomètre très-sensible permet de suivre les variations.

La boule supérieure est terminée par une tige fine, dans laquelle est mastiqué un robinet à trois voies R. Ce robinet communique lui-même, d'une part, avec un autre robinet à trois voies R′, au moyen duquel l'appareil peut être mis en communication avec une machine pneumatique ou avec une source de gaz, et d'autre part, par une tige

très-fine, avec la partie de l'appareil destinée à mesurer les pressions.

Cette seconde partie de l'appareil n'est autre qu'un baromètre différentiel, dont la branche qui est en communication avec les boules porte un renflement A d'un diamètre intérieur égal à celui de la chambre du baromètre.

La cuvette du baromètre différentiel est portée par une vis régulatrice V′ dont on verra plus loin l'usage.

Arrivons maintenant à la marche des expériences. Toutes les pièces de l'appareil sont d'abord desséchées avec soin, puis mises en place et ajustées par de petits colliers à gorge; le tube NN′ ou cuvette profonde est rempli de mercure parfaitement sec et chaud. Les robinets R et R′ sont tournés de façon à mettre les boules et le réservoir A en communication avec la machine pneumatique seulement; on fait le vide : le mercure monte d'une part jusque vers le sommet de la partie renflée A du baromètre différentiel à une petite distance d'un trait horizontal très-délié; d'autre part, dans la boule inférieure B′, qu'il remplit complétement; l'appareil est réglé de façon que, la cuvette étant aux derniers crans supérieurs de la crémaillère, le mercure arrive jusqu'à une petite distance d'un autre trait *m*, que porte la portion du tube qui sépare les deux boules, quand la pression n'est plus que de 1 ou 2 centimètres. On tourne alors le robinet R, de manière à laisser les boules en communication avec le baromètre différentiel et à interrompre la communication avec le second robinet R′.

Ce dernier robinet a encore pour but de laisser rentrer de l'air sec dans l'appareil, dans le cas où l'on voudrait faire varier la pression sous laquelle on opère.

L'appareil est maintenant complétement disposé; il n'y a plus qu'à effectuer les mesures.

L'agitateur fonctionnant et la température étant devenue

aussi stationnaire que possible, on amène, au moyen des vis V et V', les bases des ménisques sur les deux repères m et n, et on lit la pression au baromètre différentiel.

Cela fait, on fait descendre le tube NN', jusqu'à ce que le mercure qui évacue la boule inférieure s'arrête vers un trait horizontal m' (en réalité, dans mon appareil, la crémaillère n'était pas prolongée jusqu'en bas, deux arrêts convenablement placés supportaient la planchette portant le tube NN', dans sa position inférieure), tracé un peu au-dessous de cette boule; le mercure a remonté en même temps dans le renflement cylindrique A et en a atteint le sommet; mais, au moyen des vis V et V', on ramène les ménisques sur les repères, à peu de chose près, et l'on abandonne l'appareil au repos le temps nécessaire pour que la masse gazeuse dont la température s'est abaissée s'équilibre de nouveau avec l'eau du manchon; alors on règle définitivement la position des ménisques sur les repères et l'on fait de nouveau la lecture de la pression.

Pendant tout ce temps, l'agitateur a fonctionné et la marche du thermomètre a été suivie dans un viseur. Toutes les pièces de l'appareil ayant été jaugées, nous avons maintenant les éléments nécessaires pour déterminer la valeur du rapport cherché $\frac{pv}{p'v'}$.

Des erreurs possibles et de l'approximation sur laquelle on peut compter.

L'erreur la plus à craindre dans ces expériences est certainement celle qui peut résulter de la mesure des pressions. En effet, une erreur de $\frac{1}{50}$ de millimètre sur l'une des pressions entraîne une différence de plusieurs millièmes sur la valeur du rapport cherché.

Les mesures ont été faites avec un cathétomètre Froment donnant le $\frac{1}{50}$ de millimètre; ces mesures ont été

répétées en alternant 5 ou 6 fois sur chaque ménisque, et les moyennes seules de ces lectures ont été introduites dans les calculs. Pour amener plus facilement le fil horizontal du cathétomètre à être tangent au ménisque, celui-ci a été projeté sur un fond lumineux, formé par le globe en porcelaine d'une forte lampe modérateur. Des écrans convenablement disposés garantissaient les différentes parties de l'appareil contre l'effet du rayonnement.

Afin d'éviter autant que possible et sans autre inconvénient les effets dus à la capillarité, j'ai donné au renflement A et à la chambre du baromètre un diamètre intérieur compris entre 15 et 16 millimètres.

Dans ce cas, les corrections pour chaque ménisque ne sont point négligeables, mais la différence de ces corrections, qui est la correction définitive, est extrêmement petite : elle n'a pas dépassé en général $\frac{2}{100}$ de millimètre.

En prenant ces précautions et faisant, comme je l'ai dit plus haut, la moyenne de cinq à six lectures, on peut compter pour chaque pression sur une approximation qui doit être peu inférieure à celle que comporte la lecture de l'instrument; on ne pourra donc pas répondre pour la valeur du rapport $\frac{pv}{p'v'}$ du chiffre des millièmes : celui-ci pourra être erroné de quelques unités, deux ou trois, je pense, et cela en supposant qu'il n'y ait d'autre erreur que celles dues à la mesure des pressions. Mais, en faisant la moyenne d'un assez grand nombre d'expériences, on pourra certainement arriver à un résultat plus exact, même en tenant compte des autres causes d'erreur qu'il me reste à examiner.

La constance de la température a été obtenue d'une façon satisfaisante, au moyen de l'agitateur. En général, la variation n'a pas dépassé $\frac{1}{30}$ de degré d'une phase de l'expérience à la suivante.

Mais comme, en général, pendant toute une série d'ex-

périences, la marche du thermomètre a été régulièrement croissante, au lieu de faire des corrections, souvent plus nuisibles qu'utiles, j'ai groupé chaque valeur du produit pv avec la moyenne des valeurs des produits fournis par les deux expériences faites immédiatement avant et après, ou même j'ai groupé de la même manière un plus grand nombre d'expériences à la fois.

Il y aurait encore à faire une correction pour les variations de température que peut subir la petite masse de gaz contenue dans le renflement A; mais j'ai considéré comme complétement illusoires les indications que pourrait fournir un thermomètre placé à côté du renflement; je me suis contenté de réduire la masse de gaz au plus petit volume possible et de la garantir autant que je l'ai pu contre les variations de température.

Enfin il reste encore une cause d'erreur dont il est assez difficile de se rendre compte de l'importance : c'est celle due à la condensation possible des gaz sur les parois de verre. J'ai remarqué, comme plusieurs expérimentateurs l'ont déjà fait, qu'après avoir fait le vide dans l'appareil la pression augmentait sensiblement pendant (quelquefois) plusieurs heures (j'ai même cru tout d'abord que l'appareil fuyait); mais ce fait s'étant reproduit, je l'ai attribué, comme on l'a déjà fait, à ce que l'air, qui s'était condensé sur les parois à la pression ordinaire, abandonne petit à petit ces parois quand il se trouve soumis à une pression très-petite.

Ces variations se sont du reste montrées très-inégales; dans certains cas elles ont été à peine appréciables, ce qui peut tenir à ce que les boules, qui avaient été assez fortement chauffées pendant leur dessiccation, n'avaient pas eu le temps de condenser depuis lors une quantité notable d'air.

Dans tous les cas, je n'ai jamais remarqué de phénomène analogue, en passant d'une phase de l'expérience à l'autre.

On pense généralement que cette cause d'erreur doit être surtout considérable dans les expériences faites sous de faibles pressions; cela est possible, mais ce n'est point certain : l'erreur pourrait ne dépendre que du rapport des pressions dans les deux phases de l'expérience et par conséquent rester la même dans tous les cas quand ce rapport reste le même. Du reste, je me dispose à étudier spécialement ces condensations et à répéter les expériences que je publie aujourd'hui à des températures assez élevées pour qu'il y ait lieu de penser que ces condensations ne puissent plus se produire.

La construction du baromètre est d'une importance capitale dans ces expériences; je suis arrivé avec assez de peine à construire un baromètre dont la chambre était assez bien purgée pour que, soumis à l'essai ordinaire, il n'ait présenté aucune variation de niveau, même en réduisant la chambre au dixième. Je n'ai donc pas eu à faire de corrections sous ce rapport.

En résumé, je n'ai fait que des corrections relatives à la capillarité, très-petites du reste. J'ai songé à employer un baromètre et un réservoir A plus larges, mais j'ai été arrêté par la difficulté de me procurer un baromètre de large section et dont la chambre fût parfaitement purgée.

Résultats.

Il ne me reste plus maintenant qu'à exposer mes résultats :

J'ai d'abord exécuté une série d'expériences préliminaires avec un baromètre de section intérieure égale à 1 centimètre à peine; les corrections relatives à la capillarité ont été considérables : aussi les résultats présentent des différences assez sensibles; les valeurs du rapport $\frac{pv}{p'v'}$ sont toutes comprises entre

$$0,993 \text{ et } 1,004.$$

La moyenne de ces expériences est du reste très-voisine de l'unité.

Voici maintenant les résultats d'expériences beaucoup plus concordantes faites avec un baromètre large, pour lequel les corrections n'ont pas dépassé en général $\frac{1}{50}$ de millimètre. (La température moyenne générale de ces expériences est restée comprise entre 10 et 12 degrés.)

	Nombre des expériences croisées.	Valeurs moyennes de $\frac{pv}{p'v'}$.	Pressions initiales moyennes en millimètres.
Première série.....	5	1,0018	6,541
Deuxième série.....	5	1,0035	6,546
Troisième série.....	8	1,0000	10,499
Quatrième série.....	6	0,9998	10,516
Cinquième série....	6	1,0022	10,552
Sixième série......	4	1,0011	6,538
Septième série......	7	1,0018	6,563

Si ce n'est la moyenne de la deuxième série, on voit que la différence à l'unité ne dépasse pas 0,002. Ces résultats sont donc aussi concordants qu'on pouvait le désirer après les considérations exposées plus haut, relativement aux erreurs possibles.

J'arrive donc à ce résultat que, sous ces faibles pressions, l'air suit encore la loi de Mariotte. MM. Mendéleeff et Kirpitschoff n'ont pas donné les valeurs de $\frac{pv}{p'v'}$ pour chaque pression initiale; mais ces valeurs peuvent facilement être déduites de leurs résultats.

Sous une pression initiale de 6 millimètres, cette valeur serait à peu près égale à 0,96. L'écart serait plus que double de celui de l'acide sulfureux, sous la pression ordinaire, à la température de 15 degrés.

Une telle différence ne peut s'expliquer par les erreurs

qu'on peut commettre dans la mesure des pressions; il faut donc qu'il y ait, soit dans les expériences de MM. Mendéleef et Kirpitschoff, soit dans les miennes, une cause constante d'erreur dont je n'ai pu me rendre compte jusqu'à présent.

Je ferai remarquer, dans tous les cas, que les résultats de MM. Mendéleef et Kirpitschoff conduisent naturellement à penser que la compressibilité de l'hydrogène doit diminuer quand on élève sa température; or j'ai montré, il y a plusieurs années, que c'est précisément le contraire qui a lieu.

En terminant, je répondrai d'avance à une critique qu'on pourrait faire du procédé que je viens d'exposer. Le mercure, qui descend de la boule B′ dans le tube NN′, peut, en rentrant dans cette boule, n'être plus parfaitement sec. S'il y avait réellement là une cause d'erreur, les derniers résultats des séries devraient différer sensiblement des premiers, obtenus avant que cette cause d'erreur eût pu agir; or je n'ai jamais observé rien de semblable. On pourrait du reste préserver la surface du mercure par une couche d'acide sulfurique.

SUR LE RADIOMÈTRE DE M. W. CROOKES.

(Extrait par M. Bertin.)

Voilà déjà plusieurs années que M. W. Crookes s'efforce de démontrer, par des expériences aussi délicates qu'ingénieuses, ce qu'il appelle l'*action mécanique* de la radiation. Son premier Mémoire sur ce sujet a été présenté à la Société royale de Londres, le 11 décembre 1873; il avait pour titre : *De l'action de la chaleur sur les masses pon-*

dérables [1]. Le 20 juin de l'année suivante, il lut, devant la Société de Physique, un second Mémoire intitulé : *Des attractions et répulsions qui accompagnent la radiation* [2]. Voulant sans doute affirmer de plus en plus son opinion, le Mémoire présenté par lui à la Société royale, en avril 1875 [3], fut intitulé : *Des attractions et répulsions qui résultent de la radiation.* Enfin toutes ses recherches ont été résumées dans un dernier Mémoire, qui a pour titre : *De l'action mécanique de la lumière* [4].

Ces travaux sont maintenant connus, et je sais que j'arrive trop tard pour en rendre compte. Je me propose seulement d'ajouter à ce que l'on sait déjà quelques renseignements qui me sont fournis par des publications plus récentes. Mais, pour être compris, je suis obligé de rappeler sommairement l'état actuel de la question.

Les Mémoires de M. Crookes contiennent deux choses : des faits bien observés et incontestables, une explication hardie et fortement contestée. Voyons d'abord les faits.

Quand un corps est librement suspendu dans un tube où l'on peut faire varier la pression, les corps chauds l'attirent s'il est dans l'air, le repoussent s'il est dans le vide.

Il en résulte qu'à une certaine pression intermédiaire l'effet sera nul et c'est ce que l'expérience confirme; mais il est singulier que le point critique ne soit pas le même pour tous les corps; de telle sorte que dans un même tube, sous une pression convenable, on peut voir, l'un à côté de l'autre, le sureau repoussé et le platine attiré par la même source de chaleur.

---

(1) *Proceedings*, t. XXII, p. 37. — *Philosophical Magazine*, t. XLVIII, p. 65.

(2) *Philosophical Magazine*, t. XLVIII, p. 81.

(3) *Proceedings*, t. XXIII, p. 373. — *Philosophical Magazine*, 5e série, t. I, p. 245.

(4) *Quarterly Journal of Science*, n° 47. Ce Mémoire est traduit dans *les Mondes* de décembre 1875.

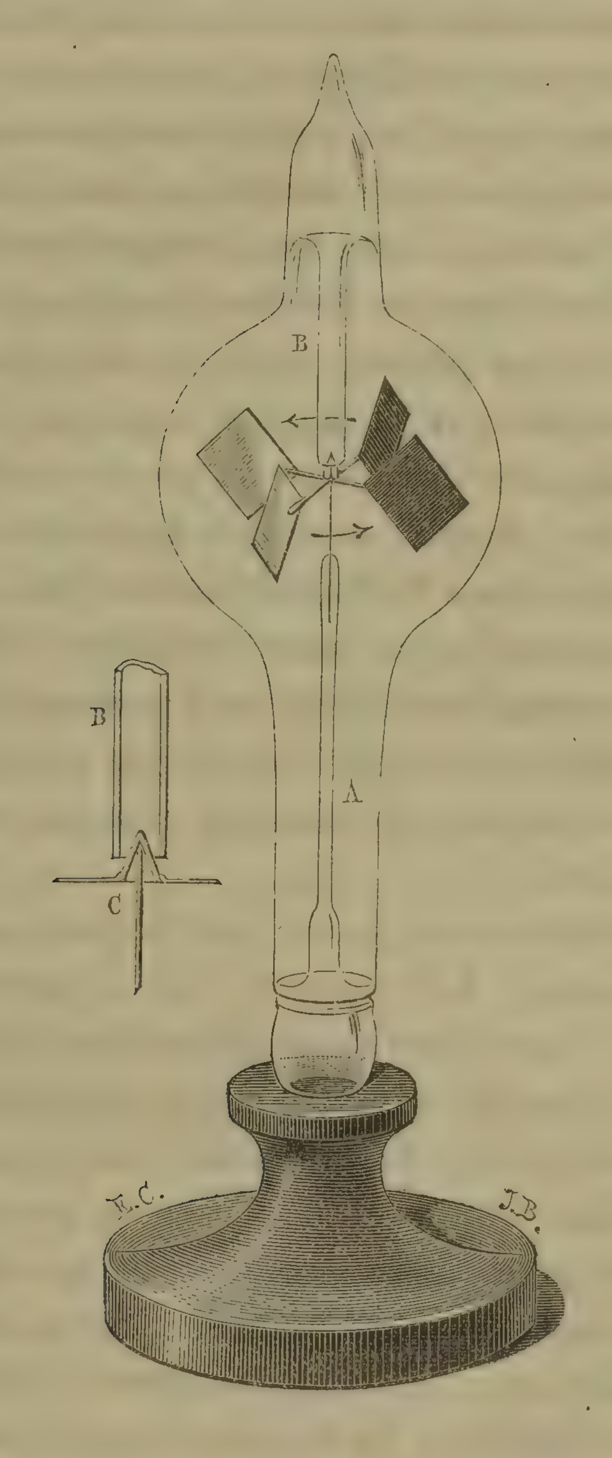
Laissons de côté l'attraction, qui ne se manifeste que dans l'air ou dans un vide très-imparfait : M. Crookes n'hésite pas à l'attribuer à des courants d'air. Considérons seulement la *répulsion :* elle commence à se montrer dès que le vide a été poussé jusqu'à un certain degré; mais elle devient d'autant plus sensible que le vide est plus parfait; de telle sorte que, dans un vide qui ne laisse plus passer l'étincelle électrique, les mouvement répulsifs se produisent avec une grande énergie. Qu'au commencement, quand il reste un peu d'air dans le tube, ces mouvements puissent être l'effet des courants d'air, cela se comprend; mais qu'à la fin, quand le vide est aussi parfait que possible, on puisse encore les attribuer à la même cause, voilà ce que M. Crookes ne veut pas admettre, et il n'hésite pas à reconnaître dans la répulsion qu'il observe une action mécanique de la radiation, soit calorifique, soit lumineuse. Quoique vivement contredit par plusieurs physiciens, c'est avec cette idée qu'il a poursuivi ses recherches.

La répulsion dans le vide s'obtient avec les sources de chaleur, qu'elles soient obscures ou lumineuses, peu importe; il y a cependant entre elles une différence. La chaleur obscure agit avec la même intensité sur les surfaces noires et sur les surfaces blanches; mais il n'en est pas de même de la lumière : celle-ci repousse les surfaces noires plus énergiquement que les surfaces polies. C'est cette observation qui a donné naissance au *radiomètre*.

Imaginons un tourniquet à quatre bras terminés par des ailettes dont une face est polie et l'autre noircie, toutes les faces de même couleur étant tournées dans le même sens, et supposons-le dans le vide, équilibré sur une pointe perpendiculaire aux quatre bras et qui lui permet de tourner autour d'un axe vertical. Dès qu'il sera exposé à la lumière, les faces noires étant plus repoussées que les faces blanches, nous le verrons tourner avec une rapidité de plus en

plus grande, et la direction du mouvement sera du noir au blanc en traversant chaque ailette. Tel est le radiomètre.

L'instrument de M. Crookes, celui du moins qu'il a



figuré, n'était pas transportable. Le moulinet étant porté par une pointe reposant sur une coupelle, le moindre mouvement devait le faire tomber, et il était impossible de le remettre en place, puisque l'appareil est fermé. M. Geissler, l'habile constructeur de Bonn, l'a bien vite

transformé. J'ai trouvé, pour la première fois, la figure du nouvel appareil dans un Mémoire de M. Weinhold ([1]), et sa reproduction a été l'occasion de cet article; mais pendant que je l'écrivais, j'ai reçu de Bonn un radiomètre, et c'est d'après cet instrument qu'a été dessinée la figure précédente, qui représente l'appareil en demi-grandeur.

Le vase, dans lequel on a fait un vide aussi parfait que possible, est un gros tube renflé en boule dans sa partie supérieure. C'est dans cette boule que tourne horizontalement le moulinet à quatre ailettes : ses quatre bras ne sont plus réunis par une pointe, mais par une chape en verre. Cette chape repose par le bas sur la pointe d'une aiguille soudée dans un tube inférieur A, tandis quelle est maintenue par le haut dans l'ouverture d'un tube qui descend de la partie supérieure B. Entre l'ouverture de ce tube et la pointe, il y a assez de jeu pour permettre à la chape C de tourner librement, mais il n'y en a pas assez pour lui permettre de tomber, de telle sorte que l'appareil peut se transporter facilement. Le sens du mouvement est indiqué par deux flèches.

Tel est le charmant appareil avec lequel on commence à observer beaucoup à l'étranger, où il paraît être très-répandu. Ses dimensions sont arbitraires; la nature des ailettes l'est également; la seule chose essentielle, c'est que le vide soit bien fait. Les bras du tourniquet étaient des fils de verre dans l'appareil de Crookes, ce sont des fils de platine de $0^{mm},2$ de diamètre dans celui que décrit Weinhold. Les ailettes étaient en moelle de sureau ou d'hélianthe dans le premier, en mica dans le second; elles paraissent être, en mica recuit, et les bras, en aluminium, dans celui que j'ai sous les yeux. Le tourniquet de Weinhold pèse 150 milligrammes, les ailettes en mica sont des rectangles

---

([1]) *Repertorium* de Carl, t. XII, p. 106.

de 14 millimètres de haut et 15 millimètres de large; elles sont attachées aux bras par le milieu de leur petit côté. Dans notre appareil les ailettes sont carrées et soudées aux bras par un de leurs angles.

M. Weinhold a expérimenté sur neuf radiomètres différents : l'un d'eux avait ses ailettes inclinées à 45 degrés; il se comportait comme les autres. Les observations de ce physicien n'aboutissent qu'à une seule conclusion positive, c'est que les radiomètres ne sont pas des photomètres, comme l'espérait M. Crookes; car deux instruments qui ont des vitesses très-différentes pour une lumière faible peuvent avoir des vitesses égales pour une lumière vive; résultat qui n'a rien d'étonnant, la vitesse de rotation ne pouvant pas croître indéfiniment.

M. Poggendorff a consacré au radiomètre un petit article dans ses *Annales* (¹). J'y trouve quelques mesures photométriques empruntées au dernier Mémoire de M. Crookes; je crois utile de les reproduire ici. Elles font connaître les vitesses du radiomètre exposé à différentes sources lumineuses et s'accordent assez bien avec les lois de la photométrie.

Sources de lumière.	Durée d'un tour du radiomètre en secondes.
1 bougie à 20 p. de distance	182
1 » 10 »	45
1 » 5 p. = $0^m,127$	11
2 » 5 »	5
4 » 5 »	3
8 » 5 »	1,6
1 » 5 » derrière un verre vert	40
1 » 5 » » bleu	38
1 » 5 » » pourpre	28
1 » 5 » » orangé	26

(¹) *Annales de Poggendorff*, t. CXXIX, p. 488-491.

Source de lumière.				Durée d'un tour du radiomètre, en secondes.
1	»	5 p. $= 0^m,127$ derrière un verre jaune.		21
1	»	5	» » rouge vif	20
Lumière diffuse mate				2,3
» claire				1,7
En plein soleil, à 10 heures du matin				0,3
»		2	» de l'après-midi	0,25

En plein soleil, la vitesse est si grande qu'on ne distingue plus les ailettes.

M. Poggendorff a fait quelques observations sur le radiomètre. Il remarque d'abord que l'instrument n'est pas seulement sensible à la lumière, mais qu'il l'est aussi un peu à la chaleur obscure. La flamme d'une bougie l'impressionne même à travers un verre opaque, tel que le verre noir que l'on emploie comme polariseur. Il semble, dit-il, qu'il y ait deux chaleurs obscures : la naturelle, qui n'est pas lumineuse parce qu'elle est produite par une source à basse température, et une autre qui n'est pas lumineuse parce qu'elle a perdu sa lumière en traversant un corps opaque; la première n'agirait pas, et la seconde agirait sur le radiomètre. M. Crookes avait déjà remarqué que l'effet de la lumière est diminué quand on la tamise à travers une lame d'alun, qui arrête tous les rayons de chaleur obscure, et par conséquent il avait reconnu l'influence de ces rayons. Il avait constaté également l'effet de la lumière tamisée par le sulfure de carbone iodé qui arrête tous les rayons lumineux. Cette expérience a été répétée depuis par MM. Dewar et Tait [1]; ils ont en outre constaté que l'effet est annulé par l'interposition d'un vase de verre plein d'eau, qui arrête la chaleur en transmettant la lumière. M. Crookes est lui-même revenu sur ce que ses

---

[1] *Nature*, 15 july 1875. — *Archives de Genève*, t. LIV, p. 200.

premières assertions avaient de trop absolu; ses nouvelles expériences l'ont conduit à reconnaître que c'est au delà de 250 degrés seulement que les sources de chaleur obscure commencent à agir plus énergiquement sur les surfaces noires que sur les surfaces blanches.

Qu'il me soit permis de rapporter ici mes propres observations. Le radiomètre, immobile sur ma cheminée, se met à tourner quand je le place devant mon foyer éteint, mais encore chaud; seulement son mouvement s'arrête au bout de quelque temps. Placé devant la lanterne d'une lampe Drummond, à 20 centimètres d'un trou de 1 $\frac{1}{2}$ centimètre, il tourne avec une vitesse d'environ 1 tour par seconde : cette vitesse devient 4 fois plus petite quand j'arrête la lumière par une cuve de sulfure de carbone iodé de 18 millimètres d'épaisseur; elle se réduit au dixième quand la cuve est remplie d'une dissolution transparente d'alun, qui arrête la plus grande partie de la chaleur; enfin elle ne devient nulle que quand la même cuve est remplie d'eau céleste, qui ne laisse plus passer que les rayons violets.

On doit donc admettre que le radiomètre est mis en mouvement au moins autant par les rayons de chaleur que par les rayons de lumière. Mais, au point de vue de la théorie, il me semble que la difficulté est la même, car lumière et chaleur, c'est tout un, c'est toujours la vibration de l'éther. Comment cette vibration peut-elle mettre en mouvement la matière pondérable; voilà le problème qui se pose à tous les esprits.

M. Crookes n'hésite pas à considérer les mouvements de son radiomètre comme étant la manifestation d'une action mécanique directe de la radiation, soit calorifique, soit lumineuse. Cette opinion hardie nous répugne, parce que nous ne pouvons pas admettre qu'un corps qui a de la masse puisse être mis en mouvement par un corps qui n'en a pas. Et, cependant, nous admettons implicitement

cette transmission quand nous disons que la chaleur, c'est-à-dire les vibrations de l'éther, dilate les corps, produisant ainsi un effet mécanique bien autrement considérable que le mouvement du radiomètre. M. Crookes n'est du reste pas le premier qui ait essayé de démontrer, par l'expérience, l'action répulsive de la lumière et de la chaleur. Parmi les tentatives qui ont été faites dans ce but, il ne faut pas oublier celles de Fresnel [1]. En concentrant les rayons solaires, au moyen d'une lentille, dans le vide, sur deux petits disques en contact, l'un fixe, l'autre mobile à l'extrémité d'une aiguille aimantée, il a vu ces deux disques s'écarter, quelquefois jusqu'à 1 centimètre de distance, et ne revenir en contact que lorsque la lentille était retirée. Son opinion est que les effets qu'il a observés ne peuvent être attribués ni à l'électricité, ni au magnétisme, ni à des mouvements du gaz ou de la vapeur restés dans la cloche dans laquelle il avait fait le vide; mais alors à quelle cause les rapporte-t-il? Il ne le dit pas précisément, mais il laisse deviner sa pensée lorsqu'il dit en terminant : « L'appareil que je viens de décrire peut servir à mesurer la répulsion calorifique de deux corps à des distances différentes. J'espère que des physiciens plus habiles, ou qui auront plus de loisir, ne dédaigneront pas de concourir à ces recherches, qui promettent des résultats neufs et curieux et jetteront peut-être quelque jour sur la théorie de la dilatation des corps par la chaleur. » M. Crookes est-il un de ces physiciens-là?

Quoi qu'il en soit, on ne se résignera à admettre la nouvelle force que s'il n'est pas possible de s'en passer, et voilà pourquoi on invoque, pour expliquer les mouvements du radiomètre, les courants provoqués par la chaleur dans la

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XXIX, p. 57 et 107. — *Œuvres*, t. II, p. 667 à 672.

petite quantité d'air ou de vapeur, qui reste nécessairement dans les vases où l'on a fait le vide même le plus parfait. M. Neesen [1] a démontré l'existence de ces courants d'air et étudié leur action; mais ses expériences ne sont pas applicables au radiomètre, parce que, d'une part, le vide qu'il employait était très-imparfait, et parce que, d'autre part, l'effet obtenu était tantôt une attraction, tantôt une répulsion, tandis que le phénomène constant observé par M. Crookes est la répulsion. M. Poggendorff déclare qu'il ne renoncera à l'idée des courants d'air que lorsqu'il aura vu un radiomètre tourner dans un vide assez parfait pour ne plus laisser passer l'étincelle électrique, et il affirme que, dans ce cas, le moulinet ne tournera pas. Mais il oublie que M. Crookes et, plus tard, MM. Dewar et Tait, ont expérimenté dans ce vide isolant pour l'électricité, et que la répulsion calorifique s'y est manifestée plus énergique que jamais. Pour le moment, les courants d'air sont une objection, ce n'est pas une explication. Leur rôle est trop obscur, et l'on a de la peine à l'admettre quand on voit la rapidité avec laquelle le radiomètre se met en mouvement; il semble qu'il faudrait lui donner le temps de s'échauffer pour que des courants d'air y prissent naissance.

Le professeur Reynolds est un des premiers qui se soient prononcés contre la théorie de M. Crookes [2]. Il en a proposé successivement deux autres. La première, basée sur l'évaporation de la petite couche d'eau et de mercure déposée sur les ailettes et provenant de la pompe avec laquelle on a fait le vide, a été réfutée par M. Crookes lui-même. La seconde est à la fois plus solide et plus ingénieuse. Elle repose sur un fait incontestable et sur une hypothèse déjà admise dans la Science. Le fait incontestable est que les rayons de chaleur qui viennent frapper sur les ailettes du

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CLVI, p. 144 à 156.
[2] *Philosophical Magazine*, t. XLVIII, p. 146 et 389.

radiomètre échauffent plus les surfaces noircies que les surfaces blanches. L'hypothèse est celle qui sert de base à la théorie mécanique des gaz, d'après laquelle on considère les gaz comme formés de molécules qui se meuvent en ligne droite dans tous les sens avec une vitesse qui croît avec la température ([1]). Il est alors inutile d'appeler à son aide les courants d'air : le radiomètre ne contient plus que de l'air en équilibre, dont les molécules viennent frapper les ailettes et rebondissent après s'être échauffées à leur contact. Leur vitesse augmente donc, et il en résulte un certain recul de l'ailette, recul qui est plus grand du côté noir que du côté poli, parce que, les molécules gazeuses s'étant plus échauffées du premier côté que du second, leur vitesse a augmenté davantage. Quand le radiomètre contient trop d'air, sa résistance gêne le mouvement des ailettes, et l'on conçoit que l'effet du choc des molécules gazeuses ne puisse se faire sentir que sous une pression suffisamment petite. Ainsi se trouverait expliquée la rotation du radiomètre, de même que la répulsion calorifique dans le vide.

J'ai dû rapporter aussi fidèlement que possible les trois explications proposées; mais il est bien entendu que je ne me prononce pas dans un débat aussi délicat, et qui n'est pas encore épuisé.

P. S. Il a été beaucoup question du radiomètre à l'Académie des Sciences, dans la séance du 29 mai 1876. M. Fizeau attribue son mouvement à la présence inévitable d'une petite quantité de fluide élastique (gaz ou vapeur d'eau) dont les couches voisines de la surface noire peuvent acquérir de petits excès de tension suffisants pour repousser les ailettes.

([1]) *Voir* sur cette théorie les Mémoires de MM. Joule, König et Clausius, publiés dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 381, 491, 497 (1857).

MÉMOIRE SUR LE MAGNÉTISME;

Par M. J.-M. GAUGAIN.

CHAPITRE PREMIER.

REMARQUES SUR LES PROCÉDÉS D'OBSERVATION.

Sommaire du Chapitre. — Méthodes employées pour déterminer les courants de désaimantation (44). — Lorsqu'on possède la courbe de désaimantation d'un barreau, on peut aisément en déduire la courbe des intensités magnétiques (45). — La courbe des intensités ainsi obtenue se confond dans la plus grande partie de son étendue avec la courbe des intensités déterminées par la méthode des oscillations (46). — Ce que représente la courbe de désaimantation (47). — Remarques sur les idées théoriques d'Ampère (48). — Le courant de désaimantation est entre certaines limites presque indépendant du diamètre de l'anneau soumis à l'induction (49).

44 [1]. Pour déterminer la distribution du magnétisme dans un barreau aimanté, je trace la courbe de désaimantation de ce barreau, et le procédé que j'emploie pour obtenir cette courbe a été déjà exposé dans mon précédent Mémoire (nos 32, 33 et 34). Il consiste à placer successivement sur les divers points du barreau un toron de fil de cuivre recouvert de soie, que l'on met en communication avec un galvanomètre, et à déterminer pour chaque position du toron la valeur du courant induit qui est développé lorsque le magnétisme du barreau est anéanti.

Lorsque l'on opère sur un barreau de fer doux aimanté, soit par l'influence d'un aimant permanent, soit par l'influence d'une spire magnétisante qui enveloppe une partie du barreau, on a deux moyens de déterminer la valeur du courant induit de désaimantation correspondant à un

[1] Les numéros placés en tête des divisions de ce Mémoire font suite à ceux du Mémoire précédent (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXVIII, p. 324; mars 1873).

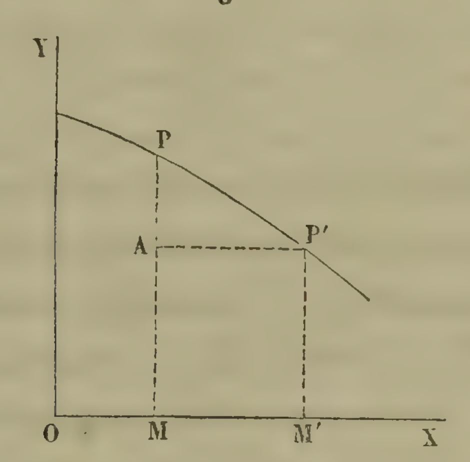
point déterminé du barreau (nº 34) : l'un consiste à faire cesser l'influence, l'autre à pousser le toron induit hors du barreau à une distance suffisante, pour le soustraire à l'action de ce barreau. Ces deux méthodes devraient être rigoureusement équivalentes; mais, en général, la seconde donne des valeurs un peu plus grandes que la première, et il est facile de comprendre comment il en est ainsi. En effet, la seconde méthode donne la valeur du courant induit qui serait obtenu dans le cas d'une désaimantation absolue, tandis que la première méthode donne la valeur du courant induit correpondant à la désaimantation effective qui se produit. Or, le fer n'étant jamais complétement dépourvu de force coercitive, il arrive toujours qu'il conserve une petite partie de son magnétisme après que l'on a fait cesser l'influence qui développe l'aimantation.

Lorsqu'on opère sur un barreau d'acier aimanté d'une manière permanente, on ne peut plus se servir de la première des méthodes dont je viens de parler, mais on peut toujours employer la seconde, et elle est applicable aux barreaux en fer à cheval aussi bien qu'aux barreaux droits lorsque les premiers ne portent point d'armature. Lorsqu'une armature est appliquée contre les pôles d'un fer à cheval, il n'est plus possible de faire sortir le toron induit, et il devient nécessaire de modifier un peu le procédé d'observation. Pour déterminer alors le courant de désaimantation qui correspond à un point donné M du barreau, je fais deux opérations : d'abord je mets de côté l'armature et je détermine le courant de désaimantation qui correspond au point M, en procédant comme je l'ai indiqué tout à l'heure; ensuite je place sur ce même point le toron de fils dont je me suis servi pour la première détermination, je mets l'armature en place et je l'arrache brusquement; le courant induit qui résulte de cet arrachement correspond à la diminution d'aimantation qui se produit au point M par suite de l'enlèvement de l'arma-

ture, et par conséquent la somme des deux déviations obtenues représente le courant de désaimantation qui se produirait au même point si l'on pouvait anéantir l'aimantation en laissant l'armature en place.

45. D'après ce qui vient d'être dit, il est toujours possible d'obtenir la *courbe de désaimantation* d'un barreau donné, et, lorsqu'on possède cette courbe, on peut facilement déterminer la valeur du courant induit que l'on obtiendrait en faisant passer le toron soumis à l'induction d'une position donnée M (*fig.* 1) à une position donnée M'. En effet, si MP et M'P' représentent les ordonnées de la courbe de désaimantation correspondant aux points M et M', la différence de ces ordonnées AP représentera la valeur du courant obtenu en passant d'un point à l'autre; le fait à peu près évident *a priori* a été vérifié par des expériences directes (n° 35); il résulte de là que la courbe à laquelle j'ai donné le nom de *courbe des intensités* (n° 25) peut être déduite de la courbe de désaimantation au moyen d'une construction graphique très-simple. En effet, pour obtenir la première des deux courbes, je divise le barreau en parties égales, je fais marcher un toron de fils de l'une de ses extrémités à l'autre, en ne lui faisant parcourir à la fois qu'une seule division, et je note la déviation du galvanomètre correspondant à chaque division parcourue; les longueurs mesurées sur le

Fig. 1.



barreau sont les abscisses de la courbe, et les déviations correspondantes du galvanomètre donnent les ordonnées. Or ces ordonnées sont, comme nous venons de le voir, les différences des ordonnées de la *courbe de désaimantation* : on peut donc les obtenir sans recourir à aucune détermination expérimentale nouvelle lorsqu'on a tracé déjà la *courbe de désaimantation*.

Il résulte du mode de construction que je viens d'indiquer que, si l'équation $y = f(x)$ représente la *courbe de désaimantation*, celle des intensités, définie comme je viens de le faire, est représentée par l'équation

$$y' = \frac{dy}{dx}.$$

46. Maintenant il n'est pas évident que l'intensité magnétique déterminée par la méthode dont je viens de parler soit proportionnelle à l'intensité mesurée par le procédé de Coulomb. J'avais déjà reconnu précédemment (n° 36) que ces deux intensités croissent et décroissent en même temps, mais je n'avais pas établi entre elles de comparaison rigoureuse; depuis lors j'ai reconnu, par de nouvelles expériences, que leur rapport de grandeur reste constant, du moins entre certaines limites. J'ai déterminé les intensités des divers points d'un barreau aimanté, de 8 millimètres de diamètre et 340 millimètres de longueur, d'abord en me servant de ma méthode, puis en employant celle des oscillations de Coulomb; j'ai représenté les résultats obtenus au moyen de deux courbes, et j'ai trouvé que ces deux courbes se superposent dans la plus grande partie de leur étendue, lorsqu'on les rapporte aux mêmes axes et que les échelles sont convenablement choisies; elles ne se séparent que dans le voisinage des extrémités du barreau.

On trouve dans le tableau suivant les valeurs numériques qui ont servi à la construction des courbes. Les

abscisses x sont les distances en millimètres des points considérés à l'une des extrémités du barreau prise pour origine des coordonnées.

Les ordonnées y qui se rapportent à la courbe des courants induits sont proportionnelles aux déviations du galvanomètre obtenues en faisant passer le toron induit de la position $x - 10$ à la position $x + 10^{mm}$.

Les ordonnées y' qui se rapportent à la courbe des oscillations sont proportionnelles à $(N^2 - n^2)$, N étant le nombre des oscillations simples que l'aiguille exécute en une minute, lorsqu'elle est placée en face du point dont l'abscisse est x, et n le nombre des oscillations simples que cette même aiguille exécute sous la seule influence de la terre; pour l'aiguille dont je me suis servi la valeur de n était 12 :

x	y	y'
150	1,8	2200
140	3,7	3300
130	5,4	4800
120	7,3	6500
110	9,2	8000
100	11,0	9800
90	13,0	11600
80	15,0	13400
70	17,0	15400
60	19,2	17100
50	21,5	19000
40	25,5	20500
30	30,0	21800
20	32,2	22000
10	33,5	19800
0	34,0	15600

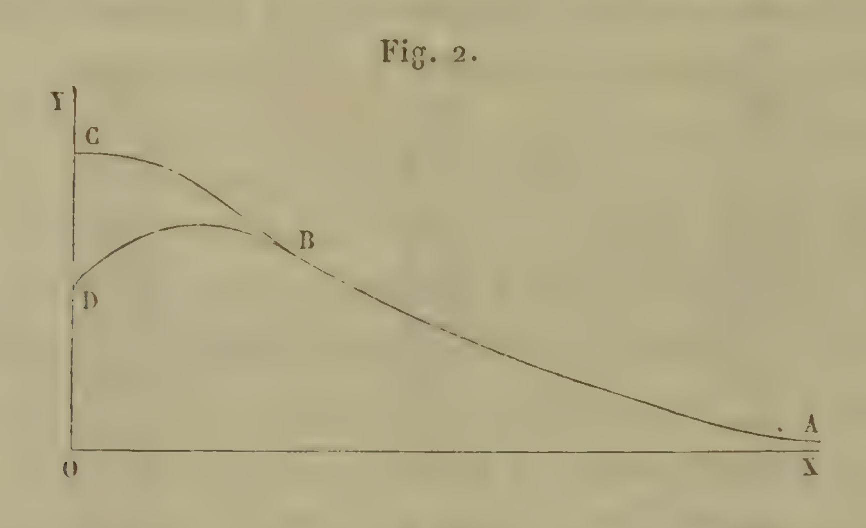
On peut reconnaître que, si l'on fait abstraction des parties du barreau placées près des extrémités, le rapport $\frac{y'}{y}$ est sensiblement constant et peu différent de 890. Ainsi,

l'intensité magnétique mesurée par la méthode des oscillations est, en général, sensiblement proportionnelle au courant induit développé dans les conditions que j'ai définies.

La méthode exposée dans le n° 25 est donc réellement une méthode propre à la détermination des intensités magnétiques, et c'est à mon avis la plus commode et la plus sûre qu'on puisse employer pour cet usage.

La courbe obtenue par cette méthode cesse, comme je l'ai dit plus haut, de se confondre dans le voisinage de l'extrémité du barreau avec celle qui représente les résultats fournis par la méthode des oscillations. Dans les conditions de mes expériences, la séparation devient sensible à 50 millimètres environ de cette extrémité : à partir de ce point la première des deux courbes ABC (*fig.* 2) continue

Fig. 2.



à s'élever ; elle prend à l'extrémité du barreau une direction presque horizontale, mais elle ne s'abaisse pas. La deuxième courbe ABD continue aussi à s'élever à partir du point de séparation, mais en restant au-dessous de la première; elle atteint sa hauteur maxima à 20 millimètres environ de l'extrémité du barreau, et s'abaisse ensuite très-notablement.

Cette forme de la courbe des oscillations n'est pas celle que Coulomb a indiquée et qui se trouve reproduite dans tous les Traités de Physique, mais cela tient à ce que j'ai

représenté les résultats des expériences tels qu'ils ont été obtenus, tandis que Coulomb a doublé les valeurs qui se rapportent aux extrémités du barreau.

49. Nous avons vu (n° 45) que la courbe des intensités peut être déduite par une différentiation de la courbe de désaimantation; réciproquement on peut remonter par l'intégration de la courbe des intensités à la courbe de désaimantation, mais alors il reste une constante arbitraire à déterminer. On arrive à trouver la forme de la courbe de désaimantation, mais sa position ne peut être obtenue sans une détermination expérimentale nouvelle. Ainsi la *courbe de désaimantation* d'un barreau donne une notion de ses propriétés magnétiques plus complète que celle qui est fournie par la *courbe des intensités*. C'est donc la *courbe de désaimantation* que je me suis attaché à déterminer dans la plupart de mes recherches.

Lorsqu'on étudie les aimants au point de vue pratique des applications industrielles, c'est l'intensité que l'on a surtout intérêt à connaître, parce que c'est la propriété que l'on utilise le plus généralement; mais lorsqu'on envisage les phénomènes du magnétisme au point de vue théorique, c'est le courant de désaimantation qu'il est surtout important de déterminer, parce que l'intensité du courant *solénoïdal* représentée par ce courant de désaimantation est le fait simple, tandis que l'action extérieure représentée par l'*intensité magnétique* est un fait complexe, qui résulte de toutes les actions exercées par les courants *solénoïdaux*.

D'après les vues exposées (n° 33), le courant *solénoïdal* correspondant à une tranche donnée du barreau est le courant qui circulerait dans cette tranche si le barreau était remplacé par un solénoïde à intensité variable jouissant de toutes les propriétés magnétiques que possède le barreau.

48. Suivant les vues d'Ampère les molécules d'un barreau de fer ou d'acier sont toujours entourées de courants

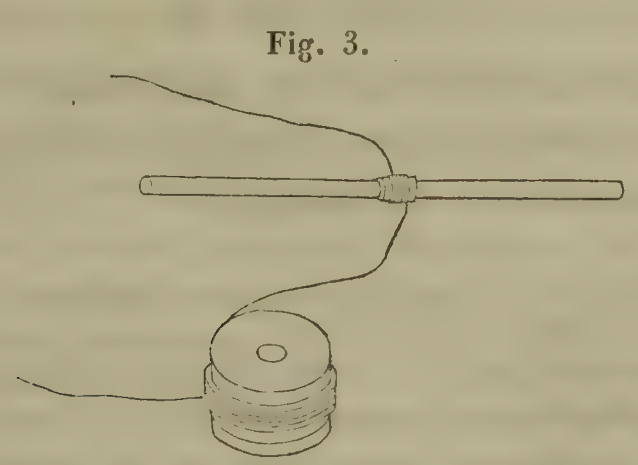
qui circulent autour d'elles ; mais, quand le métal est à l'état neutre, ces courants moléculaires sont orientés dans toutes les directions possibles, de sorte que leurs actions se neutralisent mutuellement. Lorsque le barreau vient à être aimanté, l'orientation des courants moléculaires se modifie de telle sorte que leur plan tend à se rapprocher plus ou moins d'une direction perpendiculaire à l'axe du barreau; l'intensité du courant *solénoïdal*, qui correspond à une section déterminée du barreau, dépend donc de l'orientation moyenne que prennent les courants moléculaires compris dans cette section; plus cette orientation se rapproche de celle d'un plan perpendiculaire à l'axe, plus grande est l'intensité du courant *solénoïdal*.

M. Jamin, dans une Note insérée aux *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* (4 mai 1874), a exprimé l'opinion que la théorie d'Ampère devait être rejetée, parce qu'elle conduit à admettre le mouvement perpétuel et que le mouvement perpétuel, considéré en Mécanique comme une impossibilité, ne peut être en Physique le point de départ de toute une théorie. Assurément ce qui est une erreur en Mécanique ne peut devenir en Physique une vérité ; mais je doute que le mouvement perpétuel soit considéré en Mécanique comme une impossibilité. Je ne voudrais pas m'aventurer sur le terrain de la Mécanique rationnelle ; mais il me semble que les astronomes sont d'accord pour admettre que le mouvement perpétuel se trouve réalisé dans le système du monde. Lorsqu'un point matériel est sollicité par une force quelconque et ensuite abandonné à lui-même, il se meut indéfiniment et ne s'arrête que quand il rencontre une résistance : c'est la première loi du mouvement des corps, dit Laplace. Or les courants moléculaires d'Ampère circulant dans les intervalles intermoléculaires n'ont aucune résistance à vaincre, et, pour cette raison, ils peuvent indéfiniment persister. Jamais Ampère, je crois, n'a sup-

posé que ces courants développassent de la chaleur; il se peut qu'ils n'aient aucune réalité, mais les choses se passent comme s'ils existaient, et leur existence ne me paraît pas absolument impossible.

49. Pour déterminer les courants de désaimantation qui correspondent aux divers points d'un barreau aimanté, j'ai coutume d'employer des anneaux induits qui s'adaptent au barreau avec ce qu'il faut de jeu seulement pour qu'on puisse les faire glisser d'un bout du barreau à l'autre; mais j'ai reconnu qu'il n'est pas indispensable que cette condition soit remplie. J'ai constaté que l'action inductrice développée dans un tour de spire reste sensiblement la même, alors que le diamètre de la spire et par suite sa distance au barreau varient entre des limites assez étendues. Pour comparer entre elles les actions inductrices développées par deux anneaux induits de diamètres différents, je laisse toujours les deux anneaux dans le circuit induit, de manière que la résistance de ce circuit soit invariable, et je place successivement chacun des anneaux sur le barreau aimanté, de façon qu'il soit seul à recevoir l'action inductrice (*fig.* 3).

Fig. 3.



Dans une série d'expériences où j'opérais sur un barreau d'acier de 8 millimètres de diamètre, j'ai comparé deux anneaux formés chacun de vingt tours de spire et dont les diamètres moyens étaient 12 et 33 millimètres. J'ai trouvé que les courants de désaimantation étaient 32°,1 pour

l'anneau de 12 millimètres, et 31°,6 pour celui de 33 millimètres; la différence entre ces deux courants est de $\frac{1}{60}$ seulement ou environ, bien que les distances moyennes des anneaux au barreau aimanté soient très-différentes, l'une étant 2 millimètres et l'autre 12^{mm},5.

Dans une autre série où j'ai comparé deux anneaux, l'un de 12, l'autre de 102 millimètres, j'ai trouvé que les courants induits avaient pour valeur 21,5 et 23,5; la différence entre les deux courants n'est encore que de $\frac{1}{10}$ alors que les distances moyennes des anneaux au barreau sont entre elles dans le rapport de 1 à 23,5.

Lorsque le diamètre de l'anneau induit augmente, il est hors de doute que chacune des actions inductrices développées entre un élément d'anneau et un élément de barreau diminue; mais le nombre de ces actions élémentaires augmente, et l'on comprend qu'il puisse s'établir une compensation; mais il me paraît remarquable que cette compensation s'établisse presque exactement quand les variations de diamètre restent comprises entre certaines limites assez étendues.

CHAPITRE II.

SUR LES MODIFICATIONS QUI SE PRODUISENT DANS L'ÉTAT MAGNÉTIQUE D'UN AIMANT, LORSQU'IL EST MIS EN CONTACT AVEC UNE PIÈCE DE FER DOUX.

SOMMAIRE DU CHAPITRE. — Cas d'une armature appliquée contre les faces polaires d'un aimant en fer à cheval; aimantation temporaire (50). — Interprétation théorique (51). — L'accroissement d'aimantation qui résulte de l'application de l'armature est instantané (52). — L'aimantation d'une tranche résulte en partie de la réaction de toutes les autres tranches (53). — Cas d'une armature appliquée perpendiculairement aux faces latérales d'un fer à cheval; aimantation temporaire (54). — Interprétation théorique des résultats (55). — Cas d'une armature appliquée contre les faces polaires d'un aimant en fer à cheval; aimantation permanente (56). — Cas d'une armature appliquée perpendiculairement aux faces latérales d'un fer à cheval; aimantation permanente (57). — Interprétation des résultats (58-59). — Désaimantation

partielle obtenue par le frottement d'une armature (60-61-62). — Explication théorique (63-64). — Désaimantation partielle obtenue au moyen d'une série de chocs (65). — Stabilité du magnétisme résiduel (66). — Cette stabilité se retrouve dans le cas où la désaimantation est le résultat d'une élévation de température (67). — Explication de cette stabilité (68).

50. Les recherches dont je vais rendre compte ont eu pour objet principal d'éclaircir la théorie des procédés usuels d'aimantation; mais, avant d'aborder l'analyse de ces procédés, il me paraît nécessaire de considérer d'abord les modifications qui se produisent dans l'état magnétique d'un aimant lorsqu'il est mis en contact avec une pièce de fer doux placée dans diverses positions. Ces modifications serviront de base aux explications que je proposerai dans la suite de ce travail.

Considérons d'abord le cas où une armature en fer doux est appliquée contre les faces polaires d'un aimant en fer à cheval; l'aimantation accusée par les courants d'induction se trouve augmentée dans toute l'étendue du fer à cheval et même au talon : il n'y a de diminution nulle part. On peut constater en outre les faits suivants : 1° même après l'application de l'armature, le courant de désaimantation qui correspond au talon, c'est-à-dire au point milieu de la courbure du fer à cheval, reste supérieur, et quelquefois même de beaucoup, aux courants de désaimantation qui correspondent aux extrémités des branches de l'aimant; 2° lorsque l'armature présente elle-même la forme d'un fer à cheval et qu'elle a la même section que l'aimant, les courants de désaimantation sont à peu près égaux dans le voisinage immédiat de la surface de contact, du côté de l'aimant et du côté de l'armature; 3° quand l'armature en fer à cheval n'a pas une très-grande longueur, l'aimantation est presque uniforme dans toute son étendue; le magnétisme accusé par l'induction ne s'affaiblit que d'une assez petite quantité, même au talon de l'armature.

51. Ces résultats me paraissent difficiles à concilier avec

l'idée généralement admise d'une condensation de magnétisme qui s'opérerait dans le voisinage de la surface de contact. Si le magnétisme venait s'accumuler près de cette surface, comme on le suppose, il faudrait bien qu'il diminuât quelque part, et, comme je viens de le dire, l'expérience prouve qu'il augmente partout; je crois donc que l'idée de condensation doit être abandonnée. Les faits observés s'expliquent aisément de la manière suivante lorsqu'on adopte l'hypothèse d'Ampère. L'action de l'aimant a pour effet d'imprimer aux molécules de l'armature placées près de la surface de contact un mouvement de rotation qui les rapproche plus ou moins de l'orientation magnétique; celles-ci agissent de la même manière sur les molécules de la tranche voisine, et le mouvement se transmet de proche en proche sous l'influence des deux pôles dont les actions sont concordantes. L'armature devenue un aimant réagit à son tour sur le fer à cheval et imprime aux molécules de celui-ci un mouvement de rotation, qui les amène dans des positions plus voisines de l'orientation magnétique que celles qu'elles occupaient auparavant. Il serait probablement impossible, dans l'état actuel de nos connaissances, d'établir la loi mathématique qui régit ces actions mutuelles de l'aimant et de l'armature; mais on conçoit très-bien qu'elles doivent avoir pour effet d'augmenter l'aimantation du fer à cheval dans toute son étendue.

52. Tous les physiciens qui ont étudié la force portante des aimants en fer à cheval ont constaté que cette force croît avec le temps, de telle sorte qu'on a été amené à conclure que le contact prolongé de l'armature et de l'aimant a pour effet d'augmenter graduellement le magnétisme développé à l'extrémité des branches du fer à cheval. Il était intéressant de rechercher si cet accroissement graduel pourrait être également constaté par la méthode des courants d'induction; en conséquence, j'ai placé, sur l'extré-

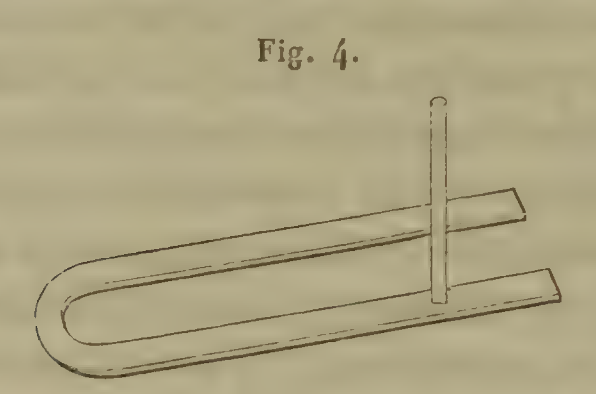
mité de l'une des branches d'un aimant en fer à cheval un toron de fils que j'ai mis en communication avec un galvanomètre; j'ai appliqué contre les faces polaires une armature en fer doux également en fer à cheval et de même section que l'aimant et j'ai déterminé la valeur du courant de désaimantation : 1° en ne laissant subsister que pendant quelques secondes le contact entre l'aimant et l'armature; 2° en prolongeant ce contact pendant des heures et des journées entières. J'ai trouvé que le courant de désaimantation conservait toujours, à fort peu près, la même valeur. J'ai transporté le toron induit sur l'extrémité de l'une des branches du fer à cheval qui servait d'armature, j'ai répété les mêmes déterminations, et j'ai trouvé le même résultat. Ainsi, quand on explore, au moyen des courants d'induction, l'état magnétique d'un aimant en fer à cheval muni d'une armature, on trouve que cet état est absolument indépendant de la durée du contact entre l'aimant et l'armature. Ce résultat est en désaccord avec le fait que j'ai rappelé en commençant, et je ne saurais dire en ce moment à quoi tient cette contradiction.

53. Les idées théoriques que j'ai indiquées dans le n° 51 conduisent à cette conclusion que, dans un barreau aimanté quelconque, l'état magnétique qui appartient à une tranche déterminée se trouve maintenu, non-seulement par la force coercitive de cette tranche, mais aussi par les actions qu'exercent sur elle les tranches voisines. Si l'on admet, en effet, que deux barreaux aimantés dans le même sens réagissent l'un sur l'autre de manière que leur aimantation s'en trouve augmentée, il paraît impossible que la même réaction ne se produise pas entre deux parties d'un même barreau. D'après cela, le magnétisme permanent d'une tranche quelconque prise dans un barreau aimanté se compose de deux parties : l'une qui est inhérente aux molécules de la tranche et dépend de leur force coercitive, l'autre qui est le résultat de l'influence actuelle des autres

parties du barreau. Si l'on appelle, avec M. Weber, *axe de la molécule* une ligne perpendiculaire au plan du courant qui circule autour d'elle, la proposition précédente revient à dire que l'angle formé par l'axe de la molécule et l'axe du barreau dépend à la fois de la force coercitive de la tranche considérée et de la réaction des autres tranches. Sous l'influence de la force coercitive seule cet angle aurait une certaine valeur; la réaction des autres tranches lui fait prendre une valeur plus petite ou plus grande.

54. Considérons maintenant le cas où un barreau de fer doux est appliqué en un point de la surface d'un aimant en fer à cheval perpendiculairement à cette surface (*fig.* 4);

Fig. 4.

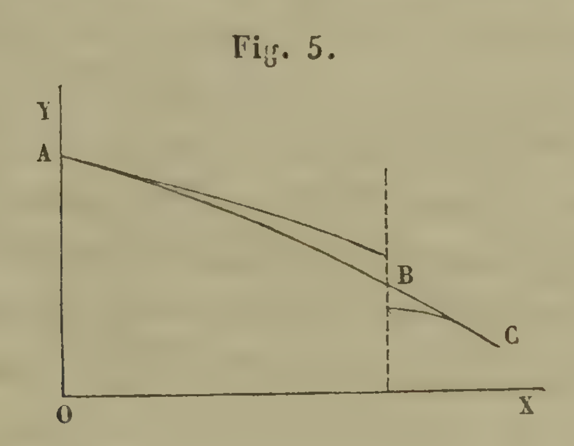


on sait que l'intensité magnétique se trouve diminuée tout autour du barreau, et l'on explique généralement cette diminution en admettant que le magnétisme attiré par le fer doux vient se condenser près de la surface de contact de l'aimant et du barreau. Cette interprétation me paraît en désaccord avec les faits que je vais indiquer. Si, avant d'appliquer le barreau de fer doux, on trace la courbe de désaimantation ABC (*fig.* 5) de la branche du fer à cheval sur laquelle on opère et qu'ensuite on détermine les modifications que cette courbe subit, par suite de l'application du barreau, voici ce qu'on trouve : la courbe se trouve coupée en deux; la partie BC située en aval, c'est-à-dire entre le barreau et l'extrémité de la branche du fer à cheval, s'abaisse, et la partie AB située en amont, c'est-à-dire entre le barreau et le talon, s'élève, ce qui signifie que l'aiman-

tation diminue d'un côté et augmente de l'autre. Or je ne vois pas comment la condensation du magnétisme dans le voisinage du fer doux expliquerait l'accroissement d'aimantation qui se produit dans toute la région située du côté du talon.

Lorsqu'on se place au point de vue que j'ai adopté, il faut rendre compte des modifications de sens opposé que subissent les deux parties de la courbe de désaimantation, et je reviendrai tout à l'heure sur ce point (numéro suivant); mais, l'existence de ces modifications une fois admise, il est facile de comprendre comment elles ont pour résultat l'une et l'autre de diminuer l'intensité magnétique : cette

Fig. 5.



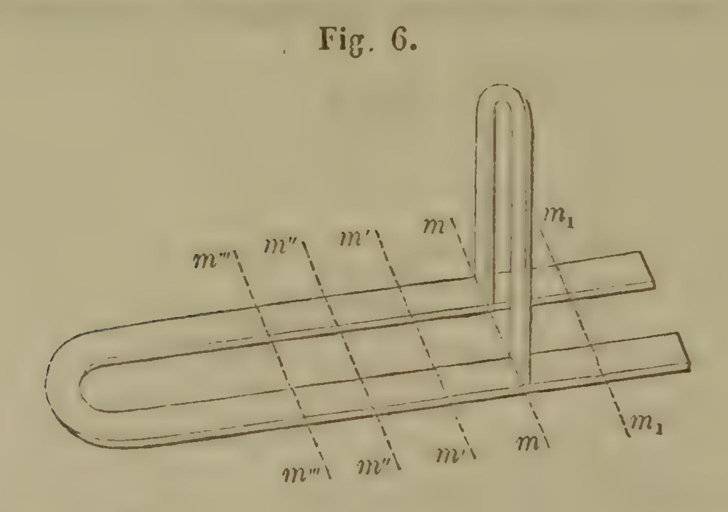
intensité, en effet, dépend de l'inclinaison de la courbe de désaimantation et l'on peut reconnaître que cette inclinaison diminue en même temps pour les deux parties de la courbe.

J'ai supposé, dans l'expérience précédente, que l'on employait un barreau droit de fer doux, de section quelconque; quand on emploie une armature en forme de fer à cheval de même section que l'aimant, et qu'on l'applique perpendiculairement à l'aimant à une certaine distance des extrémités de ses branches (*fig.* 6), on trouve encore que l'aimantation est augmentée du côté du talon, et diminuée du côté opposé; mais en outre on peut constater la relation très-simple que voici. Si l'on mesure : 1° le courant de désaimantation qui correspond à la tranche de

l'aimant voisine de l'armature, du côté du talon; 2° le courant de désaimantation qui correspond à la tranche de l'aimant voisine de l'armature du côté de l'extrémité polaire; 3° le courant de désaimantation qui correspond à la tranche de l'armature voisine de l'aimant, on trouve que le premier de ces trois courants est presque rigoureusement égal à la somme des deux autres.

53. Nous venons de voir que, lorsqu'une armature en fer doux est appliquée perpendiculairement aux branches d'un fer à cheval sur une ligne *mm*, placée à une certaine distance des pôles, l'aimantation se trouve augmentée dans

Fig. 6.



la partie du fer à cheval comprise entre le talon et la ligne *mm*, et diminuée dans la partie comprise entre cette même ligne et les extrémités polaires. Ce double fait peut être regardé comme la conséquence d'un autre fait que j'ai signalé (Mémoire *Sur les courants d'induction de la machine Gramme*), et que je vais rappeler. Si l'on dispose un aimant rectiligne et une barre de fer doux, de telle manière que leurs axes se coupent à angle droit vers le milieu de la barre de fer, celle-ci s'aimante, et il se forme un point conséquent, un pôle double, dans la partie qui se trouve en face du pôle de l'aimant.

Réciproquement, si l'on place à la suite l'un de l'autre deux barreaux aimantés, en mettant en contact leurs pôles de même nom, et qu'on applique sur la ligne de contact

une barre de fer doux, perpendiculairement à la direction commune des bareaux aimantés, il est bien clair que les deux aimants tendront à donner la même aimantation à la barre de fer, et que, en conséquence, la réaction de cette barre développera dans chacun des deux aimants un accroissement de magnétisme.

Mais, si les deux barreaux aimantés, au lieu de se toucher par leurs pôles de même nom, se touchent par leurs pôles de noms contraires, ils tendent à développer dans la barre de fer des aimantations de signes contraires, et il est évident que la barre de fer resterait à l'état neutre si les deux aimants avaient exactement la même force; lorsque ces aimants ont des forces inégales, la barre de fer doit s'aimanter en raison de la différence de leurs actions, et la réaction de cette barre doit avoir pour effet d'augmenter l'aimantation du barreau le plus fort et de diminuer l'aimantation du plus faible. Bien que ces déductions théoriques ne pussent guère être considérées comme douteuses, je les ai toutes vérifiées par des expériences directes.

Je reviens maintenant à l'expérience du numéro précédent. Il est bien clair que chacune des branches du fer à cheval peut être considérée comme formée par la réunion de deux barreaux aimantés qui se touchent par leurs pôles de noms contraires, suivant la ligne *mm*; l'expérience du n° 54 ainsi envisagée ne diffère plus de celle dont je viens de parler en dernier lieu, et comme le barreau compris entre la ligne *mm* et le talon est plus fortement aimanté que le barreau compris entre la même ligne *mm* et les pôles, il résulte de ce qui vient d'être dit tout à l'heure que l'application d'une armature sur la ligne *mm* doit augmenter l'aimantation du côté du talon et la diminuer du côté des pôles.

56. Jusqu'à présent nous ne nous sommes occupé que des modifications *temporaires* de l'état magnétique, de celles qui se produisent au contact d'une armature en fer pen-

dant que celle-ci reste appliquée contre l'aimant; il nous reste à examiner les modifications *permanentes*, celles qui persistent après que l'armature a été mise de côté.

Lorsqu'on applique une armature contre les faces polaires d'un fer à cheval aimanté, et qu'on l'arrache à plusieurs reprises, on diminue l'aimantation dans toute l'étendue du fer à cheval; mais la diminution est très-petite, et n'est due probablement qu'à l'ébranlement moléculaire qui résulte de l'arrachement de l'armature. Ce résultat paraît être en opposition avec celui que M. Haecker a obtenu : cet habile constructeur a trouvé, en effet, que la force portante d'un aimant était diminuée environ de moitié lorsqu'on appliquait et qu'on arrachait l'armature un certain nombre de fois [1], mais la contradiction n'est probablement qu'apparente. Quand on se sert, comme je le fais, du procédé Elias, et que pendant l'aimantation on tient l'armature appliquée contre les faces polaires, on ne peut pas se dispenser d'arracher l'armature une première fois si l'on veut dégager le fer à cheval des bobines aimantantes; je n'ai donc pas cru devoir faire entrer en compte ce premier arrachement inévitable, et je n'entends parler que des arrachements ultérieurs quand je dis que les arrachements n'affaiblissent pas notablement l'aimantation. Maintenant je ne sais pas quel est le procédé d'aimantation suivi par M. Haecker, je ne crois pas qu'il l'ait indiqué; mais, probablement, lui aussi maintenait l'armature appliquée contre les pôles pendant l'aimantation, et il a comparé la force portante de l'aimant avant tout arrachement de l'armature à celle qu'il conserve après un certain nombre d'arrachements. S'il a opéré ainsi, il a dû trouver, en effet, que les arrachements affaiblissaient considérablement l'aimantation; mais l'affaiblissement résulte presque tout entier du premier arrachement.

---

[1] *Poggendorff's Annalen*, 1842, t. LVII, p. 325.

57. Considérons maintenant le cas où l'armature est appliquée comme dans le n° 54, perpendiculairement à l'axe du fer à cheval (*fig.* 6); les modifications permanentes qui se produisent alors dans l'état magnétique après l'arrachement de l'armature présentent une certaine complication. Supposons : 1° que l'armature soit exclusivement appliquée sur une ligne déterminée mm; dans ce cas, après les arrachements effectués, on constate une diminution de magnétisme dans toute l'étendue du fer à cheval aussi bien du côté du talon que du côté des pôles. Cette diminution se fait sentir inégalement aux divers points du barreau, et c'est un peu en aval de la ligne mm qu'elle atteint sa plus grande valeur. Cette valeur maxima varie elle-même avec la position de la ligne mm : elle va d'abord en augmentant à mesure que la ligne mm s'éloigne des pôles; puis, après avoir atteint un maximum, elle décroît quand la ligne mm continue à se rapprocher du talon.

2° Lorsqu'on continue à appliquer toujours l'armature sur la même ligne mm, il arrive bientôt que de nouveaux arrachements ne font plus varier l'aimantation d'une manière appréciable; mais, si l'on transporte alors l'armature sur une seconde ligne $m'm'$ située à une certaine distance et en amont de la première et qu'on l'arrache un certain nombre de fois, on obtient une nouvelle diminution de magnétisme qui se fait sentir encore dans toute l'étendue du fer à cheval. Quand les arrachements effectués suivant la ligne $m'm'$ ne modifient plus l'aimantation, on peut encore obtenir un affaiblissement plus grand en exécutant successivement de nouveaux arrachements sur d'autres lignes $m''m''$, $m'''m'''$, ..., qui se rapprochent de plus en plus du talon. La diminution de magnétisme qui résulte de ces arrachements se fait toujours sentir dans toute l'étendue du fer à cheval. On trouvera dans le tableau suivant les résultats numériques d'une série d'expériences exécutées sur un grand fer à cheval de $0^{m},47$ de longueur.

Les nombres de la colonne marquée x indiquent en millimètres des distances comptées à partir des extrémités polaires, ceux de la colonne y représentent en degrés les courants de désaimantation obtenus aux distances x avant tout arrachement de l'armature.

Les nombres de la colonne y' sont les valeurs des courants de désaimantation obtenues après une série d'arrachements de l'armature effectués sur une ligne placée à 94 millimètres des pôles.

Les nombres de la colonne y'' représentent les courants de désaimantation obtenus après une seconde série d'arrachements effectués sur une ligne placée à 154 millimètres des extrémités polaires

x	y	y'	y''
14	14,9	12,5	12,2
34	22,5	19,0	16,7
54	30,0	24,5	23,1
74	36,5	29,6	27,6
94	42,5	36,2	33,1
114	47,2	42,7	37,5
134	52,5	48,3	40,1
154	56,0	53,9	46,2
174	59,8	58,5	52,6
194	63,3	62,6	57,5
214	65,5	65,0	62,1

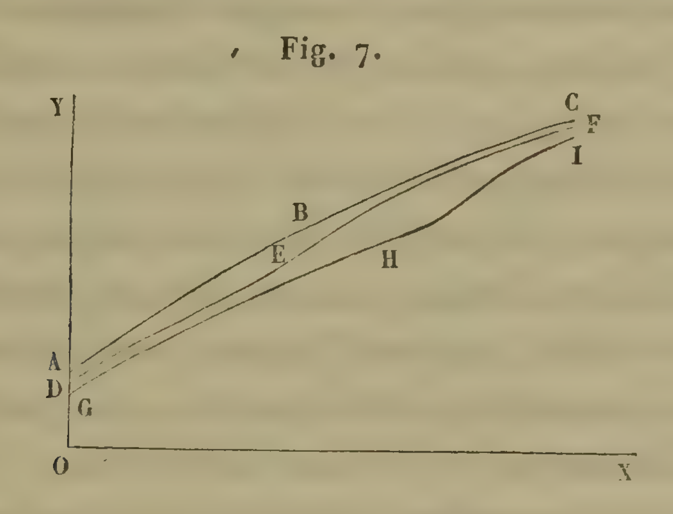
La courbe ABC (*fig.* 7), construite au moyen des coordonnées x et y, représente l'état magnétique initial du fer à cheval; la courbe DEF, construite au moyen des coordonnées x et y', représente la distribution du magnétisme après la première série d'arrachements; enfin la courbe GHI, construite au moyen des coordonnées x et y'', représente l'état magnétique à la suite des deux séries d'arrachements.

3° Quand l'aimantation du fer à cheval a été affai-

blie par une ou plusieurs séries d'arrachements exécutés sur la ligne *mm* ou en amont de cette ligne, et qu'on transporte l'armature sur une ligne $m_1 m_1$ (*fig.* 6) placée en aval de *mm*, les nouveaux arrachements exécutés sur cette ligne $m_1 m_1$ ne modifient pas l'aimantation ou la diminuent en aval de $m_1 m_1$; mais généralement ils l'augmentent d'une petite quantité en amont de cette même ligne.

Si l'on exécute alternativement des séries d'arrachements en aval et en amont de la tranche *mm*, on trouve que l'ai-

Fig. 7.



mantation de cette tranche est augmentée d'une petite quantité par les arrachements d'aval et diminuée de la même quantité par les arrachements d'amont; on peut obtenir autant de fois qu'on le veut cet accroissement et cette diminution de magnétisme.

58. Nous avons vu (n° 54) que, lorsqu'une armature est appliquée perpendiculairement aux branches d'un fer à cheval sur une ligne *mm*, située à une certaine distance des pôles, le magnétisme est augmenté en amont et diminué en aval. Si l'aimantation permanente n'était pas autre chose qu'un résidu de l'aimantation temporaire fixé par la force coercitive, il paraît évident que les modifications permanentes devraient se produire dans le même sens que les modifications temporaires; mais, comme nous l'avons vu dans le numéro précédent, il n'en est pas généralement

ainsi : une première série d'arrachements, effectuée sur une ligne quelconque *mm*, a pour effet de diminuer l'aimantation aussi bien en amont qu'en aval de cette ligne, et la diminution qui se produit en amont ne peut, en aucune façon, être la conséquence de l'augmentation temporaire qui résulte de l'application de l'armature.

Voici comment je crois pouvoir interpréter cette diminution : avant l'application de l'armature, les molécules de l'aimant ont leurs courants orientés perpendiculairement à l'axe du fer à cheval, ou du moins elles se rapprochent de cette orientation. Lorsque l'armature vient à être appliquée, celle-ci peut être considérée comme formant avec les parties du fer à cheval situées en amont et en aval un solénoïde bifurqué replié de chaque côté à angle droit. Les molécules de la tranche *mm* sur laquelle l'armature est placée doivent donc prendre des orientations très-diverses. A la vérité, lorsque l'armature est enlevée, ces molécules sont ramenées par la réaction des tranches voisines vers leur orientation primitive ; mais elles n'y reviennent pas tout à fait et perdent ainsi une partie de leur aimantation. La vibration qui se produit dans le barreau au moment où l'armature est arrachée peut contribuer aussi pour une certaine part à la désaimantation partielle que subit la tranche *mm*. Cette désaimantation se fait sentir dans toute l'étendue du fer à cheval, par suite de la réaction qui s'établit entre ses diverses tranches (n° 53), et partout elle tend à produire une diminution de magnétisme. D'après cela, il ne saurait y avoir de doute sur le sens de la modification permanente qui doit se produire en aval de *mm* : le magnétisme doit être affaibli en raison de la cause que je viens d'indiquer, et en raison aussi de la modification temporaire apportée par l'application de l'armature ; mais en amont de *mm* ces deux causes agissent en sens contraires, et, suivant que l'une ou l'autre devient prédominante, il peut y avoir accroissement ou diminution de magnétisme.

Au début, lorsqu'une première série d'arrachements est exécutée sur une tranche *mm*, la désaimantation partielle de cette tranche produit en amont un affaiblissement relativement considérable qui masque le faible accroissement laissé par l'aimantation temporaire; plus tard, quand de nombreux arrachements ont été effectués dans toute l'étendue du barreau, et que des arrachements nouveaux ne peuvent plus modifier sensiblement le magnétisme des tranches sur lesquelles on les effectue, les modifications temporaires qui résultent de l'application de l'armature laissent leur trace après que l'armature a été éloignée, et alors on obtient un accroissement de magnétisme en amont de la ligne d'arrachement.

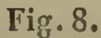
59. Les considérations qui précèdent permettent d'expliquer un autre fait exposé dans le n° 57. Lorsque l'armature a été arrachée un certain nombre de fois sur la ligne *mm*, de nouveaux arrachements exécutés sur la même ligne n'affaiblissent pas davantage le magnétisme des points situés en aval; mais, si l'armature est transportée sur une autre ligne $m'm'$ placée en amont de *mm*, et qu'on l'arrache un certain nombre de fois sur cette ligne $m'm'$, on diminue l'aimantation des points situés en aval de *mm*. Ce résultat serait inexplicable si l'on ne considérait que la diminution temporaire du magnétisme qui résulte de l'application de l'armature sur la ligne $m'm'$; cette diminution, en effet, est toujours plus petite pour un point donné que celle qui résulte de l'application de la même armature sur la ligne *mm*, et l'on ne comprendrait pas qu'une diminution temporaire du magnétisme plus faible pût entraîner une diminution permanente, alors qu'une diminution temporaire plus forte n'en amène pas; mais on peut expliquer de la manière suivante la diminution de magnétisme qui se produit. Lorsque les arrachements de l'armature effectués sur la ligne *mm* n'affaiblissent plus l'aimantation des points situés en aval, il paraît évident que le magnétisme

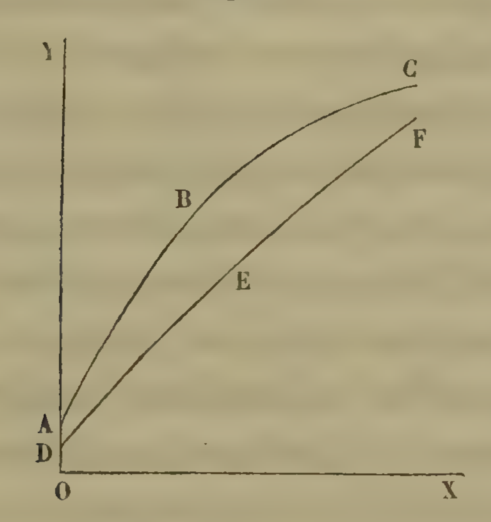
inhérent de ces points ne peut pas être affaibli par des arrachements exécutés sur une autre ligne $m'm'$ placée en amont de mm; mais, d'après les vues exposées dans le numéro précédent, l'aimantation permanente des parties situées en aval de mm dépend en partie de l'influence actuelle qu'exercent sur elles toutes les tranches du fer à cheval; elle dépend donc, pour une certaine part, de l'influence exercée par la tranche $m'm'$. Lorsque l'armature est appliquée sur cette tranche et arrachée, l'aimantation de la tranche est affaiblie; son influence sur les parties placées en aval de mm diminue, et, par conséquent, l'aimantation de ces parties doit diminuer aussi.

60. Je vais essayer maintenant de rendre compte d'un procédé très-connu que les constructeurs ont coutume d'employer pour désaimanter les barreaux en forme de fer à cheval. Ce procédé consiste à frotter le fer à cheval que l'on veut désaimanter avec une barre de fer doux que l'on fait marcher dans la direction des pôles au talon. Je ferai remarquer d'abord que ce procédé n'a pas toute l'efficacité qu'on lui attribue; je l'ai appliqué un très-grand nombre de fois, et jamais il ne m'a fourni qu'une désaimantation assez incomplète. On enlève facilement au fer à cheval que l'on frotte la plus grande partie de son magnétisme; mais, quel que soit le nombre des frictions, le fer à cheval reste toujours assez fortement aimanté pour porter une armature d'un certain poids. Une vingtaine de frictions suffisent pour ramener l'aimantation à une valeur minima qui ne peut pas être dépassée.

Lorsqu'un fer à cheval a été amené à cet état d'aimantation minima, il présente une propriété particulière. Si l'on détermine la distribution du magnétisme en traçant la courbe de désaimantation, puis qu'on recommence à frotter le fer à cheval en dirigeant cette fois le frottement du talon aux pôles et qu'on trace de nouveau la courbe de désaimantation, on trouve que la deuxième courbe ainsi ob-

tenue est toute différente de la première; mais pour revenir à celle-ci il suffit de frotter dans le même sens que la première fois, c'est-à-dire des pôles au talon. On peut passer à volonté d'une courbe à l'autre en frottant le fer à cheval dans un sens ou dans l'autre. Les courbes de la *fig.* 8 se rapportent à une série d'expériences que j'ai exécutées sur un grand fer à cheval de $0^m,47$ de longueur. On trouvera dans le tableau suivant les coordonnées des points qui ont


Fig. 8.



servi à les tracer. Les abscisses représentent en millimètres les distances des points à l'extrémité de la branche du fer à cheval; les ordonnées représentent en degrés les déviations impulsives du galvanomètre qui mesurent les courants de désaimantation; les nombres de la colonne n° 1 se rapportent à la courbe obtenue après que l'aimant a été frotté des pôles au talon, ceux de la colonne n° 2 se rapportent à la courbe obtenue après que l'aimant a été frotté en sens inverse :

x	N° 1.	N° 2.
0	2,4	4,9
50	9,3	15,3
100	14,2	23,0
150	19,2	28,7
200	23,7	33,5

x	N° 1.	N° 2.
250	27,7	37,5
300	32,2	40,5
350	35,8	43,0
400	39,0	44,5

Si l'on compare les deux courbes de désaimantation, on trouve que la deuxième est partout supérieure à la première, ce qui veut dire que l'aimantation est augmentée dans toute l'étendue du fer à cheval quand le frottement est dirigé du talon aux pôles, et qu'elle est diminuée partout lorsqu'on frotte en sens inverse.

61. Nous venons de voir qu'une série de frictions dirigées du talon aux pôles peut augmenter l'aimantation d'un fer à cheval; mais il faut bien remarquer qu'il n'en est ainsi que dans le cas où l'aimantation a été préalablement affaiblie par une série de frictions dirigées en sens inverse. Lorsqu'un fer à cheval est frotté pour la première fois avec une barre de fer doux, son aimantation est toujours affaiblie, même dans le cas où l'on fait marcher la barre du talon aux pôles : l'affaiblissement est moindre que si l'on faisait mouvoir la barre en sens contraire, mais il peut encore être très-notable. J'ai trouvé dans une expérience que l'aimantation était diminuée de 27 pour 100 lorsque le frottement était dirigé du talon aux pôles, et de 68 pour 100 lorsque le frottement était dirigé en sens inverse.

62. Lorsqu'on détermine la distribution du magnétisme par la méthode des poids portés, on trouve que le frottement dirigé du talon aux pôles diminue l'aimantation dans le voisinage du talon et l'augmente dans le voisinage des pôles, tandis qu'un frottement dirigé en sens inverse produit des effets inverses. D'après cela, lorsqu'on se borne à considérer les phénomènes d'attraction, on peut, suivant les vues de M. Jamin, assimiler le magnétisme à un tas de sable dont on peut changer la figure, bien que la masse en

demeure invariable, et dire que les frictions exercées au moyen d'une barre de fer doux balayent le magnétisme tantôt vers le talon et tantôt vers les pôles; mais j'avoue que je ne vois pas comment cette conception s'appliquerait aux phénomènes d'induction signalés dans le n° 60.

Lorsqu'on prend le courant de désaimantation comme mesure du magnétisme, on trouve, comme je l'ai dit, que les frictions dirigées des pôles au talon diminuent le magnétisme dans toute l'étendue du fer à cheval, tandis que les frictions en sens inverse l'augmentent partout: ce fait me paraît difficile à concilier avec la notion du magnétisme balayé. Quand on se place, au contraire, au point de vue que j'ai adopté, les phénomènes d'attraction se relient très-simplement aux phénomènes d'induction. En effet, d'après ce qui a été dit n°s 36, 45 et 46, l'attraction magnétique dépend non de la hauteur de la courbe de désaimantation, mais de son inclinaison, et l'on peut constater que l'inclinaison de la courbe ABC, plus petite que celle de la courbe DEF dans le voisinage du talon, est au contraire plus grande dans le voisinage des pôles.

63. Les modifications qui se produisent dans l'état magnétique d'un fer à cheval lorsqu'on le frotte avec une barre de fer doux sont tout à fait analogues à celles que l'on obtient en appliquant et en arrachant l'armature de la manière indiquée (n° 57), et la même théorie peut rendre compte des unes et des autres : lorsque la barre de fer doux dont on se sert pour frotter le fer à cheval se trouve placée sur une ligne déterminée $m'm'$, il résulte des observations (n° 54) que le magnétisme se trouve augmenté dans toute la partie du fer à cheval qui est comprise entre le talon et la ligne $m'm'$; qu'il est au contraire diminué dans toute la partie comprise entre cette ligne et les extrémités polaires. Maintenant, si la barre de fer doux est transportée de la ligne $m'm'$ sur une autre ligne mm, située en aval de la première, la diminution du magnétisme qui

s'était produite entre les lignes $m'm'$ et mm, lorsque la barre était en $m'm'$, fait place à une augmentation ; mais l'augmentation qui s'était produite entre $m'm'$ et le talon peut subsister, en partie du moins, en raison de la force coercitive. Ainsi, lorsque la barre se meut du talon aux pôles, les diminutions de magnétisme qui se produisent sous l'influence de la barre dans chacune de ses positions successives sont détruites par le mouvement ultérieur de cette barre, et les accroissements seuls peuvent persister ; quand, au contraire, la barre se meut des pôles au talon, ce sont les accroissements de magnétisme qui se trouvent ultérieurement neutralisés par le mouvement progressif de la barre, les diminutions seules se maintiennent.

64. Quant au fait signalé dans le n° 61, il correspond absolument au fait 1° du n° 57, et, comme lui, il peut être expliqué au moyen des considérations exposées dans le n° 58 : lorsqu'une armature appliquée sur une ligne déterminée vient à être arrachée, nous avons vu que le magnétisme des parties situées en amont de cette ligne peut, suivant les circonstances, être tantôt diminué et tantôt augmenté, mais qu'il est toujours diminué par une première série d'arrachements ; or on conçoit que le même effet doit être produit par une première série de frictions. Comme la désaimantation est le résultat du contact de la barre de fer doux, elle doit se produire aussi bien lorsque la barre est déplacée par un mouvement latéral que lorsqu'elle est enlevée par un mouvement perpendiculaire au fer à cheval.

65. On peut obtenir une désaimantation partielle au moyen d'une série de chocs aussi bien qu'au moyen d'une série de frictions ou d'une série d'arrachements de l'armature. J'ai pris un fer à cheval fortement aimanté dans un sens que je considérerai comme positif, et j'ai constaté qu'en un point déterminé M de l'une de ses branches le courant de désaimantation avait pour valeur 66. Cela fait, j'ai suspendu le fer à cheval par le talon, et j'ai frappé sur

ses tranches une série de coups avec une petite barre de fer. Après cette opération, j'ai trouvé que le courant de désaimantation correspondant au point M se trouvait réduit à la valeur 49.

La désaimantation qui se produit dans cette expérience résulte pour la plus grande partie, je crois, de la réaction magnétique qui s'exerce entre le fer à cheval et la barre de fer qui le frappe; car, si au lieu d'employer une barre de fer, on se sert pour frapper d'un bâton en bois, la désaimantation, qui était d'un quart environ avec la barre de fer, se trouve réduite à $\frac{1}{20}$. La réaction s'exerce comme dans le cas de l'armature arrachée (n° 58); seulement elle est moins énergique, parce quė la barre de fer, au lieu de toucher à la fois les deux branches du fer à cheval, ne touche qu'une de ses arêtes.

66. Quel que soit le procédé de désaimantation employé, on peut remarquer que l'aimantation qui n'est pas détruite par ce procédé est beaucoup plus stable qu'une aimantation égale, développée directement dans un fer à cheval pris à l'état neutre, au moyen d'un courant inducteur d'intensité convenable. Voici l'une des expériences qui m'ont servi à constater ce fait. J'ai aimanté un fer à cheval aussi fortement que j'ai pu, au moyen d'un courant qui donnait à mon galvanomètre une déviation de 36°,5, puis j'ai affaibli l'aimantation au moyen d'une série de frictions dirigées des pôles au talon; j'ai constaté alors que le courant de désaimantation avait pour valeur +19 en un certain point M de l'une des branches du fer à cheval. Cela fait, j'ai affaibli le courant inducteur de manière à ramener la déviation du galvanomètre à 23,5, et j'ai aimanté de nouveau le fer à cheval au moyen de ce courant affaibli, en le faisant passer d'abord dans le sens négatif, puis dans le sens positif; j'ai trouvé ainsi que l'aimantation négative (mesurée au même point M par le courant de désaimantation) avait pour valeur —41°,6,

tandis que l'aimantation positive était $+51°,3$. Ces deux aimantations sont notablement inégales, d'où il résulte que l'aimantation $+19$ qui a persisté après la série de frictions n'est pas complétement détruite par le passage du courant $(-23,5)$, lequel eût développé dans un barreau neutre une aimantation égale à $\frac{51,3+41,6}{2}=46,4$. Or, pour développer l'aimantation $+19$ dans le fer à cheval, pris à l'état neutre, il eût suffi d'employer un courant positif représenté par la déviation 20 degrés ou environ, et ce même courant, lancé en sens contraire, aurait suffi pour détruire complétement l'aimantation qu'il aurait développée d'abord. Ainsi l'aimantation $+19$, lorsqu'elle est le résidu d'une aimantation très-énergique, n'est qu'incomplétement détruite par le courant négatif $(23°,5)$, tandis que la même aimantation $+19$ développée directement par le courant (20) est complétement détruite par ce même courant (20) dirigé en sens inverse et le serait, à plus forte raison, par le courant $(-23°,5)$: la première est donc, en un certain sens, plus stable que la seconde, comme je l'ai dit en commençant.

67. Comme on le verra plus loin, l'aimantation n'est complétement détruite par la chaleur qu'autant que la température est portée au rouge cerise ; mais une élévation de température beaucoup moindre suffit pour amener une désaimantation partielle, et l'on peut reconnaître que le magnétisme conservé par le barreau jouit de cette stabilité particulière, que nous venons de constater dans le magnétisme qui a résisté à une série d'arrachements, de chocs ou de frictions. J'ai pris un fer à cheval aimanté à saturation dans un sens que j'appellerai positif, et j'ai constaté qu'en un certain point M le courant de désaimantation avait pour valeur $75°,1$; j'ai chauffé le fer à cheval pendant quelques minutes, avec des lampes à alcool, et, après le refroidissement, j'ai trouvé que la valeur du courant de

désaimantation correspondant au point M était tombée à 48,5. Cela fait, j'ai successivement aimanté le fer à cheval dans le sens négatif et dans le sens positif au moyen d'un même courant inducteur, et j'ai trouvé que les deux aimantations étaient notablement inégales, la négative étant représentée par le nombre 59,5 et la positive par le nombre 65,8. L'aimantation positive, qui a persisté après l'échauffement et qui était représentée par 48,5, n'a donc pas été complétement détruite par l'aimantation négative 59,5, bien que cette dernière fût notablement plus forte. Il faut remarquer que, dans l'expérience précédente, la température n'a pas été assez élevée pour modifier d'une manière appréciable la trempe du barreau, ou du moins son aptitude à recevoir l'aimantation ; je m'en suis assuré en l'aimantant de nouveau à saturation : il a repris l'aimantation qu'il possédait au début.

68. Lorsqu'on se place au point de vue de M. Jamin, il est assez facile de rendre compte de ce que j'appelle la *stabilité des résidus magnétiques*. Lorsqu'un barreau a été fortement aimanté au moyen d'un courant $+I$ et qu'on le désaimante partiellement, soit en le chauffant, soit en employant l'un des autres moyens que j'ai indiqués (n°s 57, 61, 65), on peut admettre que les molécules qui conservent leur orientation sont celles qui se trouvent placées à la plus grande profondeur, celles qui ne peuvent être dérangées que par des courants d'une intensité égale ou peu inférieure à I. Alors, quand on vient à soumettre le barreau à l'action d'un courant plus faible et de sens contraire $-i$, ces molécules conservent leur orientation positive alors que les autres molécules placées plus près de la surface prennent l'orientation négative; l'aimantation du barreau n'est en définitive que la différence de deux aimantations coexistantes. Lorsque, au contraire, le courant i est positif, l'aimantation du barreau est la somme de l'aimantation résiduelle et de l'aimantation développée par le courant $+i$.

CHAPITRE III.

PROCÉDÉ D'AIMANTATION D'ÉLIAS.

Sommaire du Chapitre. — Description du procédé (69). — Moyen employé pour déterminer l'intensité du courant inducteur (70). — L'aimantation développée dans un barreau par un courant d'intensité déterminée varie avec diverses circonstances et notamment avec le nombre des passes (71). — Explication de ce fait (72). — Faits attribués par M. Jamin à la superposition de deux couches de magnétisme de signes contraires (73). — On peut superposer non-seulement deux, mais cinq ou six couches alternativement positives et négatives (74). — On peut obtenir cette superposition sans faire varier l'intensité du courant inducteur (75). — Méthode de désaimantation par une série de courants alternatifs (76). — Principe au moyen duquel on peut tenir compte du magnétisme résiduel d'un barreau (77). — Lorsque l'intensité du courant inducteur augmente, son accroissement n'a pas pour effet unique de faire pénétrer l'aimantation à une plus grande profondeur (78-79).

69. De tous les procédés d'aimantation connus, le plus commode et le plus efficace est, je crois, celui que l'on doit à M. Elias. Il se trouve décrit dans les *Annales de Poggendorff* (numéro du 7 mars 1844), et il consiste à faire aller et venir sur le barreau que l'on veut aimanter une bobine en fil de cuivre dans laquelle circule un courant électrique. Quand on opère sur un fer à cheval, on place une bobine sur chacune des deux branches, on fait passer le courant dans les deux bobines, et on les fait aller et venir ensemble sur les branches du fer à cheval.

Les constructeurs français qui emploient ce procédé se servent ordinairement, pour produire le courant qui sert à l'aimantation, d'une pile de Bunsen composée d'un plus ou moins grand nombre d'éléments; mais j'ai constaté que l'aimantation maxima peut être obtenue au moyen d'un seul couple de Grove ou de Bunsen; seulement il faut, comme M. Elias l'a indiqué, que ce couple ait très-peu de résistance et que les bobines aimantantes en aient aussi très-peu. M. Elias s'est servi pour ses expériences d'un couple de Grove, dont la résistance était égale à celle

d'un fil de cuivre de 1 millimètre de diamètre et de $\frac{2}{3}$ de mètre de longueur; sa bobine aimantante était formée d'un fil de 3 millimètres de diamètre et de 7 à 8 mètres de longueur.

Lorsqu'on n'emploie qu'un seul couple et qu'on veut affaiblir plus ou moins le courant inducteur, il suffit d'introduire des résistances convenables dans le circuit des bobines.

70. Dans mes expériences relatives à l'aimantation du fer doux, j'ai mesuré l'intensité du courant inducteur au moyen d'un multiplicateur conique (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* du 29 septembre 1873, n° 46); mais il ne m'était plus possible de me servir de cet instrument pour étudier l'aimantation de l'acier obtenue par le procédé Elias. Si j'avais fait entrer un multiplicateur dans le circuit de la pile et des bobines, la résistance de son fil eût affaibli le courant de telle manière, qu'il fût devenu impossible d'obtenir une aimantation énergique. Pour mesurer, au moins approximativement, l'intensité du courant inducteur, je me suis servi d'un galvanomètre astatique que j'ai introduit non pas dans le circuit des bobines, mais dans un circuit de dérivation; comme la résistance de ce dernier circuit dépassait 100 unités Siemens, elle était incomparablement plus grande que la résistance de la portion très-courte du circuit principal comprise entre les deux points où la dérivation venait s'embrancher; le courant principal n'était donc pas modifié d'une manière appréciable par l'établissement de la dérivation. A la vérité, les déviations galvanométriques ne sont pas proportionnelles aux intensités des courants qui les produisent, et, si j'avais eu besoin de mesurer ces intensités, il aurait été nécessaire d'établir une graduation du galvanomètre; mais j'ai pu me dispenser de le faire, parce qu'il suffisait, pour le but que je me proposais, de pouvoir à vo-

lonté reproduire un certain nombre d'intensités bien déterminées, sans qu'il fût indispensable de connaître leurs rapports exacts de grandeur.

71. L'aimantation qui peut être développée dans un barreau en forme de fer à cheval par un courant d'intensité déterminée peut varier considérablement avec diverses circonstances : elle est très-différente suivant que l'armature est ou n'est pas appliquée contre les extrémités polaires, pendant qu'on fait aller et venir les bobines parcourues par le courant inducteur sur les branches du fer à cheval ; elle dépend aussi du nombre des passes. Dans une série d'expériences, j'ai trouvé que l'aimantation maxima obtenue en tenant l'armature appliquée contre les pôles et en donnant vingt ou trente passes *doubles* (aller et venir) était, à fort peu près, quadruple de l'aimantation obtenue sans appliquer l'armature après une passe unique dirigée des pôles au talon.

Il faut remarquer toutefois que l'influence du nombre des passes est d'autant plus grande que l'intensité du courant inducteur est plus faible. Les expériences que j'ai faites pour apprécier cette influence ont été exécutées sur un grand fer à cheval de $0^{m},47$ de longueur, et voici de quelle manière j'ai opéré. Le fer à cheval étant préalablement désaimanté par une méthode que j'indiquerai plus loin (n° 76), je lui ai donné d'abord une seule passe double en me servant d'un courant inducteur d'intensité déterminée I (cette intensité a été mesurée comme je l'ai indiqué numéro précédent). J'ai pris la valeur du courant de désaimantation C, correspondant à un point déterminé M du fer à cheval ; ce point a été pris sur l'une des branches à 74 millimètres de l'extrémité polaire. Cela fait, j'ai donné de nouvelles passes au barreau en me servant toujours du même courant inducteur, et je ne me suis arrêté que lorsqu'il a été constaté qu'un plus grand nombre de passes n'augmenterait plus l'aimantation ; alors j'ai pris

la valeur du courant de désaimantation C′ correspondant au point M. Dans toutes les expériences les passes ont été données en tenant l'armature appliquée contre les faces polaires.

En divisant la différence des deux courants de désaimantation C′ — C par le courant C obtenu après une seule passe, on obtient un rapport R qui donne la mesure de l'influence que le nombre de passes exerce lorsque l'intensité du courant est I. Le tableau suivant contient les valeurs de C, C′ et R correspondant à une série de valeurs de I :

C	C′	R	I
9,5	17	0,79	18°,5
21,5	38	0,76	24,5
56,6	65,5	0,16	41,0
65,5	69,5	0,06	46,5

L'intensité 46°,5 était la plus forte que je pusse obtenir avec les appareils dont je me servais ; avec cette intensité on voit que j'ai obtenu en une seule passe une aimantation peu différente de l'aimantation maxima. C'est à peu près le résultat indiqué par M. Elias : ce savant est parvenu à aimanter en une seule passe un aimant de 34 livres et l'a aimanté à saturation.

72. L'accroissement d'aimantation que l'on obtient en multipliant les passes ne provient pas, comme on pourrait le croire, de ce que l'action du courant s'exerce pendant un temps plus ou moins long quand le nombre des passes augmente ; une passe simple exécutée plus ou moins rapidement développe toujours la même aimantation. L'explication de l'influence des passes se rattache au principe formulé n° 53.

Supposons d'abord que les bobines aimantantes, au lieu de se mouvoir sur les branches du fer à cheval, restent dans une position invariable à une certaine distance des

extrémités polaires; il se produit alors dans les parties du barreau qui correspondent au milieu de chaque bobine, ou à peu près, un maximum d'aimantation, à partir duquel le magnétisme décroît aussi bien du côté du talon que du côté du pôle, et le fer à cheval présente des points conséquents qui résultent non de l'interversion du courant solénoïdal, mais de la variation d'intensité de ce courant.

Maintenant, si les bobines, après avoir exercé leur action sur une partie *mm* du fer à cheval, sont transportées sur une autre partie $m'm'$, soit en aval, soit en amont de la première, il se produit un accroissement d'aimantation non-seulement dans la partie $m'm'$, ce qui est tout naturel, mais aussi dans la partie *mm*. Ce fait est l'inverse de celui que j'ai signalé dans le cas de la désaimantation partielle (n° 57), et s'explique au moyen des mêmes considérations.

Lorsque les bobines aimantantes, après avoir exercé leur action sur la tranche *mm*, sont transportées sur une autre tranche $m'm'$, la portion de magnétisme qui se trouve retenue par la force coercitive de la tranche *mm* ne peut pas éprouver d'accroissement; car il est bien clair que l'action exercée sur la tranche *mm* par les bobines est moins énergique lorsque ces bobines sont à une certaine distance de cette tranche que lorsqu'elles sont placées immédiatement au-dessus; mais l'aimantation de la partie $m'm'$ se trouvant augmentée, sa réaction sur *mm* devient plus grande, et par suite l'aimantation totale de la tranche *mm* éprouve un accroissement. On peut comprendre ainsi comment l'aimantation se développe graduellement dans toute l'étendue d'un fer à cheval, quand on fait mouvoir une première fois les bobines aimantantes d'une extrémité des branches à l'autre.

On peut également se rendre compte, au moyen des considérations que je viens d'indiquer, de l'accroissement d'ai-

mantation que l'on obtient en multipliant les passes : lorsque les bobines aimantantes sont ramenées pour la deuxième fois sur une portion déterminée du fer à cheval, leur action inductrice est la même que la première fois ; mais la réaction des autres parties du barreau qui vient seconder cette action inductrice est plus forte. Les choses doivent donc se passer comme si l'on avait augmenté l'intensité du courant inducteur.

On s'explique bien encore comment l'influence des passes s'atténue et finit par disparaître presque complétement quand l'intensité du courant inducteur augmente. Lorsque les molécules sont amenées du premier coup dans des positions aussi voisines de l'orientation magnétique que le comporte leur force coercitive, il devient inutile de multiplier les passes.

73. « Lorsqu'un barreau d'acier a été aimanté au moyen d'une force positive X_0, on ne peut augmenter son magnétisme qu'en employant une force plus grande que X_0 ; mais une force de signe contraire, plus petite que X_0, suffit pour diminuer son aimantation.

» Si le barreau est complétement désaimanté par une force négative X_1, on ne peut l'aimanter dans le sens négatif qu'en appliquant une force plus grande que X_1, mais une force positive plus petite que X_1 suffit pour réaimanter le barreau dans le sens primitif. »

Ces faits, très-curieux, paraissent avoir été constatés depuis longtemps, et M. Clerk Maxwell, qui les mentionne ([1]) dans les termes que je viens de traduire, en attribue la découverte à Ritchie ([2]), Jacobi ([3]), Marianini ([4]) et Joule ([5]); mais ils étaient fort peu connus, en France du moins,

---

([1]) *Treatise on electricity and magnetism*, vol. II, p. 85.
([2]) *Philosophical Magazine*, 1833.
([3]) *Poggendorff's Annalen*, 1834.
([4]) Marianini, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, 1846.
([5]) *Philosophical Transactions*, p. 287, 1855.

lorsqu'ils ont été trouvés de nouveau par M. Jamin qui les a signalés à l'attention des savants dans une Note présentée à l'Académie, le 30 septembre 1872. M. Jamin, qui ne paraît pas avoir eu connaissance des travaux cités par M. Clerk Maxwell, explique de la manière suivante les faits dont il s'agit : « L'aimantation ne se limite pas à la surface de l'acier; elle pénètre à l'intérieur, jusqu'à des profondeurs inconnues, probablement variables avec ce que l'on nomme la *force coercitive*, et qui atteignent leur limite quand on atteint la saturation. Tout courant ultérieur inverse, moindre que celui qui permet d'atteindre la saturation, développe une aimantation contraire qui s'arrête à une moindre profondeur, et laisse subsister les couches intérieures du magnétisme primitif. Pour un certain nombre d'éléments, qui est égal à 7 dans mes expériences, les deux couches contraires se neutralisent, et l'acier paraît revenu à l'état naturel; mais elles ne font que se dissimuler mutuellement. Qu'on vienne à produire un courant avec un nombre d'éléments déterminé moindre que 7, on ne détruit pas le magnétisme extérieur, et rien n'est changé. Qu'on fasse passer le courant dans le sens direct, on détruit la couche superficielle qui était inverse, et l'effet du magnétisme central reparaît. »

74. Cette interprétation n'est pas la seule que les faits puissent recevoir, et M. Clerk Maxwell notamment les a expliqués d'une manière toute différente; mais je m'en tiendrai, provisoirement au moins, à la théorie de M. Jamin qui permet d'énoncer les faits d'une manière très-simple. Suivant cette théorie, en effet, les faits que j'ai rappelés tout à l'heure peuvent être résumés en disant que deux couches de magnétismes contraires peuvent être superposées à la surface d'un même barreau. J'ajouterai qu'il est possible de superposer non-seulement deux, mais cinq ou six couches de magnétismes alternativement positives et négatives. Il suffit pour cela de faire passer successivement

dans les bobines aimantantes une série de courants alternativement positifs et négatifs, d'intensités décroissantes et convenablement échelonnées. Si le même fer à cheval est soumis, par exemple, à l'action successive des quatre courants $+I_0$, $-I_1$, $+I_2$, $-I_3$, il se comporte comme si l'on avait superposé à sa surface quatre couches de magnétisme alternativement positives et négatives. En effet, si on l'aimante de nouveau au moyen d'un courant inducteur d'intensité déterminée E, que l'on fait passer alternativement dans des directions opposées, les deux aimantations correspondantes ne sont égales qu'autant que l'on attribue à E l'une des quatre valeurs particulières I'_0, I'_1, I'_2, I'_3 ; I'_3 étant un nombre déterminé $< I_3$, I'_2 un autre nombre $> I_3$ et $< I_2$; I'_1 un troisième nombre $> I_2$ et $< I_1$, et enfin I'_0 un quatrième nombre $> I_1$ et $< I_0$. Tant que E est $< I'_3$, l'aimantation négative l'emporte sur la positive ; quand E se trouve compris entre I'_3 et I'_2, c'est, au contraire, l'aimantation positive qui l'emporte ; lorsque E se trouve compris entre I'_2 et I'_1, l'aimantation négative reprend le dessus, et enfin, lorsque E se trouve compris entre I'_1 et I'_0, c'est l'aimantation positive qui redevient la plus forte.

75. On peut encore arriver d'une autre manière à superposer plusieurs couches de magnétisme alternativement positives et négatives. On obtient ce résultat en faisant varier uniquement la manœuvre de l'aimantation sans changer l'intensité du courant. J'ai aimanté successivement le même fer à cheval :

1° Dans un sens que j'appellerai négatif en donnant vingt passes doubles, l'armature appliquée ;

2° Dans le sens positif en donnant deux passes doubles, l'armature appliquée ;

3° Dans le sens négatif en donnant une passe simple dirigée des pôles au talon, l'armature appliquée ;

4° Dans le sens positif en donnant une passe simple dirigée des pôles au talon, sans armature.

Après cette série d'opérations, j'ai constaté que, lorsqu'on aimantait de nouveau le fer à cheval alternativement dans les deux sens par le système d'opérations (4°), l'aimantation négative l'emportait sur la positive; que, lorsque l'on employait le système d'opérations (3°), l'aimantation positive l'emportait sur la négative; enfin que, lorsque l'on employait le système (2°), c'était l'aimantation négative qui prenait le dessus sur la positive.

Si l'on interprète ces résultats au point de vue adopté par M. Jamin, on est conduit à admettre que, sans faire varier l'intensité du courant, on peut superposer quatre couches de magnétisme alternativement négatives et positives, et par conséquent que la profondeur à laquelle pénètre le magnétisme croît non-seulement avec l'intensité du courant inducteur, mais avec toutes les circonstances qui favorisent le développement de l'aimantation.

76. Lorsqu'on veut superposer à la surface d'un même barreau d'acier plusieurs couches de magnétisme alternativement positives et négatives et qu'on procède de la manière indiquée n° 74, il est nécessaire, comme je l'ai dit, d'échelonner convenablement les intensités des courants que l'on fait successivement passer dans les bobines aimantantes. Il faut que ces intensités décroissent avec une certaine rapidité. Lorsque les courants qui se succèdent ne présentent entre eux que de petites différences d'intensité, le barreau qui a subi l'influence de ces courants se trouve dans le même état que s'il eût été soumis seulement à l'influence du dernier des courants employés; il n'est que très-faiblement aimanté, et, si on le soumet ultérieurement à l'action d'un courant d'intensité déterminée plus énergique, il s'aimante également dans le sens positif et dans le sens négatif. Il se comporte comme s'il était véritablement à l'état neutre. Il résulte de là qu'un courant d'intensité déterminée peut détruire une aimantation un peu plus forte que celle qu'il est lui-même ca-

pable de développer dans un barreau pris à l'état neutre. Lors donc qu'on adopte l'hypothèse de M. Jamin, que j'ai mentionnée n° 73, on est conduit à admettre qu'un courant d'intensité I, qui ne peut développer d'aimantation que dans une couche superficielle d'épaisseur déterminée e, est apte cependant à détruire l'aimantation qui préexiste dans une couche située à une profondeur un peu plus grande que e.

D'après ce qui vient d'être dit, on peut toujours désaimanter un barreau aussi complétement que l'on veut, au moyen d'une série de courants alternatifs dont l'intensité décroît graduellement et lentement : c'est une méthode dont j'ai souvent fait usage dans le cours de mes recherches; elle a l'inconvénient de prendre beaucoup de temps, mais, dans certains cas, c'est la seule que l'on puisse employer.

L'aimantation peut être détruite par la chaleur, comme on le sait depuis longtemps; mais, lorsqu'on veut désaimanter complétement un barreau par ce moyen, il faut le chauffer jusqu'au rouge cerise, et dans un certain nombre de recherches on ne pourrait pas, sans inconvénient, employer une température aussi élevée. Lorsqu'on opère sur des barreaux d'acier qui, après avoir reçu la trempe, ont été préalablement recuits au rouge cerise, on peut les désaimanter en les portant de nouveau à cette température; cette opération ne change pas sensiblement l'état des barreaux, leur trempe très-faible reste la même qu'après le recuit primitif; mais lorsqu'on veut mettre en expérience des barreaux à trempe dure, on est obligé, si on les désaimante par la chaleur, de les retremper de nouveau avant de les réaimanter, et l'on n'est jamais bien sûr que deux trempes successives donnent le même résultat. Dans ce cas, il me paraît préférable d'employer la méthode de désaimantation par les courants alternatifs, quelque laborieuse qu'elle soit.

Il faut remarquer qu'en général il n'est pas nécessaire d'opérer une désaimantation complète. Si dans les expériences qu'on se propose d'exécuter on doit employer un courant d'intensité I, il est évident qu'il est inutile de ramener préalablement l'aimantation au-dessous de la valeur qui correspond à cette intensité.

77. Dans beaucoup de cas, d'ailleurs, on peut se dispenser de faire disparaître le magnétisme des barreaux sur lesquels on opère; il est plus simple de le laisser subsister et d'en éliminer l'influence; on peut le faire aisément en se fondant sur l'observation suivante : lorsqu'un barreau fortement aimanté d'avance au moyen d'un courant I, dans un sens que je considérerai comme positif, est soumis à l'action d'un courant plus faible d'intensité i, que l'on fait passer d'abord dans le sens négatif, puis dans le sens positif, les deux aimantations sont inégales comme je l'ai dit (n° 73); mais la moitié de la différence algébrique de leurs valeurs représente l'aimantation que le courant i développerait dans un sens comme dans l'autre si le barreau était ramené à l'état neutre. Il en est ainsi du moins quand les intensités I et i ne sont pas trop différentes l'une de l'autre.

Ce principe peut être regardé comme une conséquence de la théorie de M. Jamin. En effet, si l'on admet que le courant i ne peut exercer son action au delà d'une certaine profondeur e, il doit exister, dans les couches plus profondes du barreau préalablement aimanté au moyen du courant I, une certaine quantité de magnétisme x sur laquelle le courant i n'a pas de prise; si l'on admet en outre que le magnétisme y développé par le courant i conserve une valeur constante, quel que soit l'état magnétique antérieur du barreau, il est clair que l'une des aimantations sera égale à $y + x$ et l'autre $\pm(y - x)$; la demi-différence algébrique de leurs valeurs sera, par conséquent, égale à y; mais ce raisonnement suppose que la quantité désignée

par y est indépendante de l'état magnétique antérieur du barreau, et il n'est nullement évident qu'il en soit réellement ainsi; il était donc indispensable de rechercher expérimentalement dans quelles limites on peut considérer comme sensiblement exacte la loi que je viens de formuler; or il résulte d'expériences qu'on trouvera plus loin (n° 79) que cette loi ne se trouve en défaut que dans le cas où les intensités I et i sont très-différentes l'une de l'autre. Tant que les deux aimantations sont de signes contraires, la loi peut être appliquée sans erreur appréciable.

78. Les considérations qui précèdent permettent de résoudre, au moins approximativement, une question qui se présente naturellement à l'esprit, lorsqu'on adopte l'hypothèse de M. Jamin. Suivant cette hypothèse, lorsqu'on fait agir successivement sur le même barreau deux courants d'intensités différentes I et i, l'aimantation développée par le courant le plus énergique pénètre à une profondeur E, tandis que l'aimantation développée par le courant plus faible i se trouve confinée dans une couche d'épaisseur moindre e; mais il paraît naturel de penser que le courant I, en même temps qu'il pénètre à une plus grande profondeur, agit aussi plus énergiquement même dans l'épaisseur e de la couche accessible à l'action de l'un et de l'autre courant; cela revient à dire, quand on se place au point de vue d'Ampère, que les molécules de la couche e sont plus rapprochées de l'orientation magnétique sous l'influence du courant I que sous l'influence du courant i, et cette supposition n'a rien que de très-admissible.

L'observation suivante me paraît démontrer qu'elle est exacte au moins entre certaines limites. Si l'on aimante un barreau au moyen d'un courant positif d'intensité I, puis qu'on soumette le même barreau à l'action d'un courant plus faible d'intensité i que l'on fait agir d'abord dans le

sens négatif, puis dans le sens positif, on trouve toujours que l'aimantation du barreau est notablement plus faible après le passage des trois courants $+I$, $-i$, $+i$ qu'elle ne l'était après le passage du seul courant I; ainsi le courant $+i$ ne peut pas rétablir le magnétisme détruit par le courant $-i$; le courant I avait donc développé dans la couche d'épaisseur e accessible au courant i une aimantation plus forte que celle qui peut être développée par le courant i.

79. Je vais citer l'une des séries d'expériences qui m'ont servi à établir les propositions formulées dans les numéros précédents; elle a été exécutée sur le grand fer à cheval de $0^m,47$ de longueur, dont j'ai parlé précédemment.

Ce fer à cheval ayant été désaimanté par la méthode du nº 76, j'ai d'abord constaté qu'un certain courant i, qui donnait à mon galvanomètre une déviation de $12^\circ,2$, pouvait communiquer au fer à cheval une aimantation représentée par 4 lorsqu'on le faisait agir soit dans le sens positif, soit dans le sens négatif.

Cela fait, j'ai aimanté plus fortement le fer à cheval en employant successivement des courants I dont les intensités allaient en augmentant et, pour chacun des courants I sur lesquels j'ai opéré, j'ai fait trois déterminations: 1º j'ai aimanté le fer à cheval en le soumettant à l'action du courant $+I$ et j'ai pris la valeur de l'aimantation m en procédant comme à l'ordinaire, c'est-à-dire en plaçant un toron de fils sur un point déterminé de l'une des branches du fer à cheval et en notant la déviation galvanométrique obtenue lorsqu'on faisait glisser le toron hors de la branche du fer à cheval; 2º j'ai fait passer dans les bobines aimantantes le courant $-i$ et j'ai pris la valeur de l'aimantation m'; 3º j'ai fait agir le même courant i dans le sens positif et j'ai pris la nouvelle valeur de l'aimantation m''.

Au moyen des valeurs de m' et m'', on peut aisément calculer celles des quantités de magnétisme que j'ai dési-

gnées par x et y dans le n° 77; on peut aussi calculer la valeur du magnétisme positif que détruit le courant $-i$: car, puisque nous représentons par x la portion de magnétisme développée par le courant I qui persiste après le passage du courant $-i$, c'est-à-dire celle qui se trouve placée au delà de la couche e dans laquelle s'exerce l'action du courant i, la portion détruite par le courant $-i$, celle qui se trouvait dans la couche e avant le passage du courant $-i$, aura pour valeur $m-x$.

Dans la série d'expériences dont les résultats sont contenus dans le tableau suivant, j'ai donné successivement au courant I cinq valeurs différentes; mais le courant i a toujours conservé la même intensité, celle qui correspondait à la déviation 12,2 de mon galvanomètre.

I	15	19	26	29	34
m..........	+7	+13,9	+31	+42,2	+45
m'..........	−3	0	+18	+30	+33
m''..........	+5	+ 8	+23,2	+34	+36,2
y..........	4	4	2,6	2	1,6
x..........	1	4	20,6	30	34,6
$m-x$.....	6	9,9	10,4	10,2	10,4

On voit d'abord que y conserve la même valeur 4 tant que les aimantations m' et m'' sont de signes contraires; cette valeur est celle de l'aimantation que le courant i peut communiquer au fer à cheval lorsque celui-ci est à l'état neutre, comme je l'ai indiqué n° 77; quand les deux aimantations m' et m'' sont de même signe, la valeur de y cesse d'être constante : elle diminue à mesure que I augmente.

Le magnétisme de la couche e représenté par $m-x$ croît d'abord avec I, mais jusqu'à une certaine limite seulement; lorsque I dépasse cette limite, $m-x$ cesse de croître et conserve une valeur sensiblement constante. Le courant i ne sature pas la couche d'épaisseur e sur laquelle

son action peut s'exercer; mais, pour obtenir la saturation de cette couche, il n'est pas nécessaire de donner au courant une intensité très-supérieure à *i*.

CHAPITRE IV.

MÉTHODE DE LA SIMPLE TOUCHE.

Sommaire du Chapitre. — Indication de la méthode (80). — Cas d'un barreau mis en contact par l'une de ses extrémités avec le pôle d'un aimant dont l'axe coïncide avec celui du barreau; influence de la longueur du barreau et de son recuit sur l'aimantation (81). Influence de la température sur l'aimantation (82). — Cas où l'aimant est placé perpendiculairement au barreau; influence de la position du point de contact sur la distribution du magnétisme (83). — Il est inutile de frotter toute la longueur du barreau avec l'aimant (84). — L'aimantation est plus forte du côté où la friction finit que du côté où elle commence (85). — Position du point de contact qui donne le maximum de l'aimantation maxima (86). — Influence de l'inclinaison de l'aimant sur le magnétisme développé (87-90).

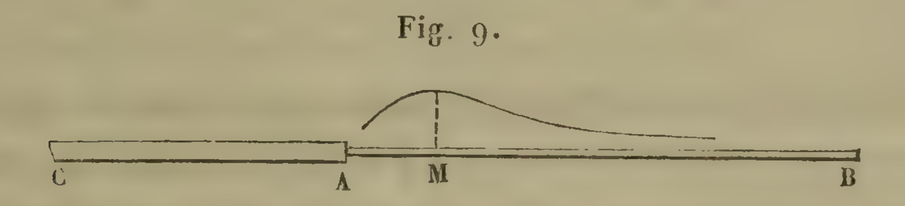
80. Les procédés d'aimantation connus sous le nom de *méthodes de la simple et de la double touche* se trouvent décrits dans tous les Traités de Physique; mais, généralement, on les présente comme des procédés purement empiriques, et je ne crois pas qu'on ait cherché à se rendre compte des circonstances qui concourent à leur efficacité; j'ai pensé que je pourrais venir à bout d'analyser ces circonstances en me servant de la méthode des courants de désaimantation, et je vais indiquer les résultats auxquels je suis arrivé.

Le procédé de la simple touche, dont je m'occuperai d'abord, consiste à frotter un certain nombre de fois le barreau que l'on veut aimanter avec le même pôle d'un aimant que l'on fait mouvoir toujours dans le même sens. Pour se rendre compte de l'effet que doit produire une telle friction, il est nécessaire de rechercher avant tout quelle est la distribution du magnétisme dans un barreau qui est mis simplement en contact par un de ses points avec le pôle

d'un aimant : cette distribution varie d'abord avec la position du point de contact et ensuite avec l'angle que forment entre eux l'aimant et le barreau.

81. Supposons, en premier lieu, que l'aimant AC et le barreau AB (*fig.* 9) soient placés sur la même ligne dans

Fig. 9.



le prolongement l'un de l'autre, et que le contact ait lieu entre l'extrémité A du barreau et l'une des faces polaires. Dans ce cas, le courant de désaimantation qui mesure le magnétisme temporaire va en diminuant lorsqu'on s'avance de A vers B; sa valeur maxima correspond, sinon au point de contact même du barreau et de l'aimant, du moins à un point très-voisin de ce contact.

Lorsque l'aimant est mis de côté, le barreau conserve une portion de son magnétisme, mais la distribution du magnétisme permanent n'est pas tout à fait celle que je viens d'indiquer; à partir de l'extrémité A, le courant de désaimantation va en augmentant, d'abord jusqu'à une certaine limite, puis il décroît. La distance de l'extrémité A au point M, qui correspond à la valeur maxima du courant de désaimantation, varie dans le même sens que cette valeur, et celle-ci dépend de la longueur et de la trempe du barreau.

Dans une série d'expériences, j'ai comparé quatre barreaux d'acier fondu de Sheffield, de 10 millimètres de diamètre, dont les longueurs respectives étaient 41, 91, 191 et 347 millimètres; ces barreaux ayant reçu la même trempe (une trempe aussi dure que possible) ont été aimantés de la même manière, c'est-à-dire en mettant une de leurs extrémités en contact avec le même pôle d'un même aimant; puis j'ai tracé leurs courbes de désaimanta-

tion, et j'ai trouvé que les valeurs maxima du courant de désaimantation étaient :

Pour le barreau de	41mm	3,6
»	91	7,5
»	191	9,0
»	347	7,0

J'ai répété les mêmes expériences après avoir recuit les barreaux au rouge cerise, et j'ai trouvé que les valeurs maxima du courant de désaimantation étaient alors :

Pour le barreau de	41mm	3,5
»	91	11,5
»	191	21,0
»	347	20,0

On voit que l'aimantation maxima croît avec la longueur du barreau jusqu'à une certaine limite, et que cette limite est plus élevée pour les barreaux recuits que pour les barreaux trempés. Dans les expériences citées, l'aimantation est un peu plus forte pour le barreau de 191 millimètres que pour celui de 347, mais cela tient sans doute à quelque inégalité de trempe. Il résulte de l'ensemble de mes expériences que, lorsque la longueur du barreau croît au delà d'une certaine limite, l'aimantation maxima cesse de croître, mais qu'elle ne rétrograde pas. Dans le cas des barreaux trempés durs, j'estime que l'aimantation maxima correspond à peu près à la longueur 91 millimètres, et, dans le cas des barreaux recuits, cette même aimantation me paraît correspondre à une limite de longueur plus grande que 191.

On peut remarquer aussi que l'influence du recuit est beaucoup plus considérable dans le cas des barreaux longs que dans celui des barreaux courts; tandis que l'aimantation maxima du barreau de 41 millimètres n'a point été sensiblement modifiée par le recuit, celle du barreau de

91 millimètres a été augmentée de 50 pour 100; celle du barreau de 191 millimètres a été doublée et au delà, et enfin celle du barreau de 347 millimètres a été presque triplée.

Tous ces résultats me paraissent se rattacher à un principe que j'ai indiqué n° 53, et qui consiste en ce que les tranches successives d'un barreau réagissent les unes sur les autres de la même manière qu'une armature réagit sur le barreau contre les pôles duquel elle est appliquée. Bien qu'on ne connaisse pas la loi de cette réaction, on conçoit bien qu'elle doit augmenter, entre certaines limites, avec le nombre des tranches entre lesquelles elle s'exerce et qu'elle doit augmenter aussi quand la force coercitive de l'acier diminue.

82. Nous venons de voir quelle est l'influence du recuit sur l'aimantation; j'ai fait aussi quelques recherches sur l'influence de la température. M. Elias mentionne, dans le Mémoire que j'ai précédemment cité (*Poggendorff's Annalen*, t. LXII, p. 249), une méthode d'aimantation qui consiste à faire rougir le barreau que l'on veut aimanter, à le suspendre au pôle d'un électro-aimant et à le laisser refroidir dans cette position; puis il ajoute : « Cette méthode est, comme chacun le sait, sans résultat. » Je ne sais pas où se trouvent exposés les résultats négatifs auxquels M. Elias fait allusion; mais, avant d'avoir lu son Mémoire, j'avais essayé d'augmenter l'aimantation par l'emploi de la chaleur, et je crois y avoir réussi dans certains cas. J'ai d'abord opéré dans les conditions que M. Elias indique; j'ai aimanté des petits barreaux d'acier, de 4 à 8 millimètres de diamètre, en mettant pendant quelques instants l'une de leurs extrémités en contact avec l'un des pôles d'un aimant permanent; j'ai constaté leur état magnétique en déterminant quelques points de leur courbe de désaimantation puis je les ai de nouveau mis en con-

tact avec l'aimant en les chauffant cette fois avec une lampe à alcool; cette lampe éteinte, j'ai attendu que les barreaux fussent refroidis avant de les détacher de l'aimant, et j'ai de nouveau constaté leur état magnétique après le refroidissement complet; j'ai trouvé ainsi que, dans le cas où les barreaux étaient chauffés, l'aimantation était beaucoup plus forte que lorsqu'ils ne l'étaient pas. Dans certaines expériences, l'emploi de la chaleur a doublé la valeur des courants de désaimantation. Il faut remarquer que l'accroissement du magnétisme dont il s'agit ici ne se produit qu'autant que le barreau, après avoir été chauffé, reste en contact avec l'aimant pendant qu'il se refroidit. Si, après avoir chauffé le barreau, on le sépare de l'aimant pendant qu'il est chaud, l'aimantation, loin d'être augmentée, se trouve diminuée par le chauffage.

Dans l'expérience précédente, je ne me suis occupé que du magnétisme permanent conservé par le barreau après l'éloignement de l'aimant; il était intéressant de rechercher encore comment la chaleur modifie le magnétisme total développé pendant le contact de l'aimant et du barreau. Pour cette recherche j'ai un peu modifié la disposition de l'expérience : au lieu de mettre la face polaire de l'aimant en contact avec l'une des extrémités du barreau, j'ai disposé l'aimant perpendiculairement au barreau, et j'ai mis l'une de ses faces polaires en contact avec le milieu du barreau. Le toron induit ayant été placé en un certain point M du barreau, j'ai constaté d'abord, dans une de mes séries d'expériences, que le courant induit de désaimantation correspondant au point M avait pour valeur 25,6; cela fait, j'ai chauffé le point M avec une lampe à alcool, puis, après avoir éteint cette lampe, j'ai de nouveau déterminé la valeur du courant induit de désaimantation. J'ai trouvé que cette valeur ne variait pas très-notablement pendant le refroidissement du barreau : elle a été 42 au moment où la lampe venait d'être éteinte, et 43,8 après le refroidissement

complet du barreau. L'aimantation totale a été, comme on le voit, considérablement augmentée par le chauffage; mais il a suffi, pour faire disparaître une partie de l'accroissement ainsi obtenu, d'éloigner pendant quelques instants l'aimant du barreau; lorsque le contact a été rétabli quelques instants plus tard entre les mêmes points, le courant de désaimantation qui représentait le magnétisme total du point M est tombé de 43,8 à 34.

Ces résultats s'accordent assez bien avec l'idée qu'on se fait généralement de la force coercitive. Cette force, étant considérée comme une force passive analogue au frottement, doit faire obstacle au mouvement des molécules dans quelque sens que ce mouvement soit dirigé, et, si l'on admet que son intensité diminue quand la température s'élève, hypothèse extrêmement vraisemblable, il en résulte que la chaleur doit favoriser l'aimantation quand la force aimantante l'emporte sur la force qui tend à ramener les molécules à leur position d'équilibre, et qu'au contraire la chaleur doit favoriser la désaimantation, quand c'est la force moléculaire qui l'emporte sur la force aimantante. Il ne paraît guère douteux que les trois forces dont je viens de parler (la force aimantante, la force moléculaire et la force coercitive) ne varient les unes et les autres avec la température, mais on peut se rendre compte des résultats obtenus en se bornant à considérer les variations de la force coercitive.

Je crois utile de faire remarquer que les recherches dont je viens de rendre compte n'ont pas le même objet que celles qui ont été exécutées en 1856 et 1857 par MM. Dufour et Wiedemann. Dans les expériences que ces savants ont fait connaître, l'aimantation peut être considérée comme invariable, ce qui veut dire, quand on adopte les vues d'Ampère, que l'aimantation des molécules ne varie pas; ce qui varie, c'est l'intensité magnétique, c'est-à-dire l'action exercée au dehors par l'ensemble de ces

molécules. Dans mes expériences, au contraire, c'est surtout l'aimantation, ou, si l'on veut, l'orientation des molécules qui change ; l'intensité magnétique varie aussi sans doute, mais ses variations n'ont qu'une importance secondaire.

Lors même qu'on se sert pour l'aimantation du procédé Elias, on peut encore augmenter le magnétisme développé en élevant convenablement la température des barreaux que l'on aimante, mais cela dans le cas seulement où le courant dont on se sert n'est pas assez énergique pour donner la saturation à froid. Il résulte de là que l'emploi de la chaleur n'offre pas d'avantage sérieux au point de vue pratique, puisque l'aimantation développée par un courant donné, avec le secours de la chaleur, peut toujours être obtenue à la température ordinaire au moyen d'un courant plus fort. C'est au point de vue théorique seulement que les faits que j'ai mentionnés me paraissent offrir de l'intérêt.

83. Revenons maintenant au cas où le barreau et l'aimant sont à la température ordinaire; supposons que l'aimant soit placé perpendiculairement au barreau, et admettons d'abord qu'il le touche en son point milieu. Dans ce cas, la courbe qui représente la distribution du magnétisme temporaire est de même forme pour l'acier que pour le fer doux; elle a été figurée dans mon précédent Mémoire, n° 33, page 348.

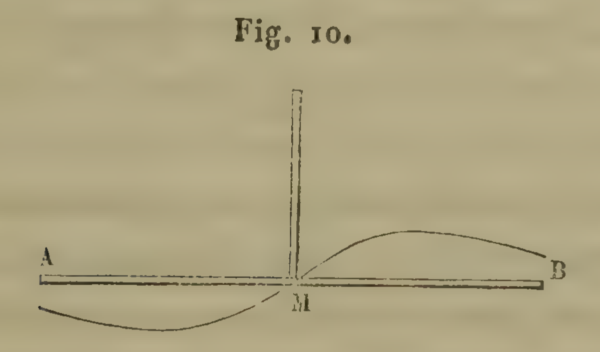
La courbe qui représente la distribution du magnétisme permanent dans le cas d'un barreau d'acier est encore de la même forme. On trouvera dans le tableau suivant les résultats d'une série d'expériences exécutées sur un barreau de 10 millimètres de diamètre et 350 millimètres de longueur. Les ordonnées y représentent en degrés les courants de désaimantation correspondant aux divers points du barreau, les abscisses x sont les distances de ces points au point milieu; elles sont considérées comme po-

sitives à droite du point milieu et comme négatives à gauche :

x	y	x	y
mm	o	mm	o
+ 20	+ 3,5	— 20	— 3,2
+ 40	+ 5,0	— 40	— 4,2
+ 60	+ 5,5	— 60	— 4,8
+ 80	+ 4,0	— 80	— 4,2
+100	+ 3,5	—100	— 4,0

La courbe (*fig.* 10), construite au moyen de ces coordon-

Fig. 10.

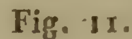


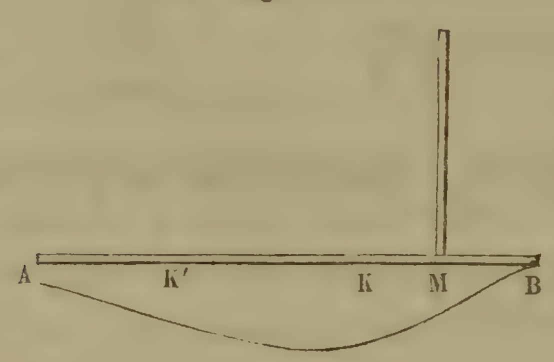
nées, coupe, comme on le voit, l'axe des x à l'origine des coordonnées et se compose de deux branches à peu près symétriques, l'une positive l'autre négative.

Lorsque l'aimant restant toujours perpendiculaire au barreau AB le partage en deux parties inégales, de telle manière, par exemple, que la partie droite MB soit la plus courte, la courbe du magnétisme temporaire conserve la même forme que dans le cas où le point de contact est au milieu du barreau ; seulement elle est déplacée : le point où la courbe coupe l'axe des x se trouve rejeté un peu à droite du point M ; mais la courbe reste formée de deux branches, l'une positive, l'autre négative, même quand le point de contact se trouve porté dans le voisinage de l'extrémité du barreau (n° 39).

La courbe du magnétisme permanent subit dans les mêmes circonstances une modification plus profonde ; lorsque le point de contact est transporté du point milieu

vers l'une des extrémités du barreau B, l'aimantation négative envahit graduellement la partie la plus courte MB à mesure que celle-ci diminue de longueur et, quand cette longueur se trouve réduite à 4 ou 5 centimètres, l'aimantation est négative dans toute l'étendue du barreau (*fig.* 11).


Fig. 11.



Il résulte de là que l'aimantation permanente de certains points est négative alors que l'aimantation totale des mêmes points est positive, ce qui revient à dire que l'aimant développe, lorsqu'il est présent, une aimantation positive en certains points du barreau et que, quand on l'éloigne, il laisse ces mêmes points aimantés négativement d'une manière permanente. Ce fait, qui paraît étrange au premier abord, trouve son explication dans le principe que j'ai rappelé tout à l'heure. Lorsque le point de contact M est au milieu du barreau, la réaction mutuelle des deux parties MB et MA a pour effet de diminuer plus ou moins l'aimantation de chacune de ces parties dans le voisinage du point M; mais la courbe du magnétisme reste symétrique; quand, au contraire, le point de contact M partage le barreau en deux parties inégales, la plus longue est la plus fortement aimantée et sa réaction devient prédominante : le point d'aimantation nulle se trouve déplacé et rejeté du côté de la branche la plus courte. Les choses se passent absolument comme dans le cas où l'on réunit deux barreaux aimantés distincts par leurs pôles de même nom. Si les deux barreaux sont inégalement aimantés, le

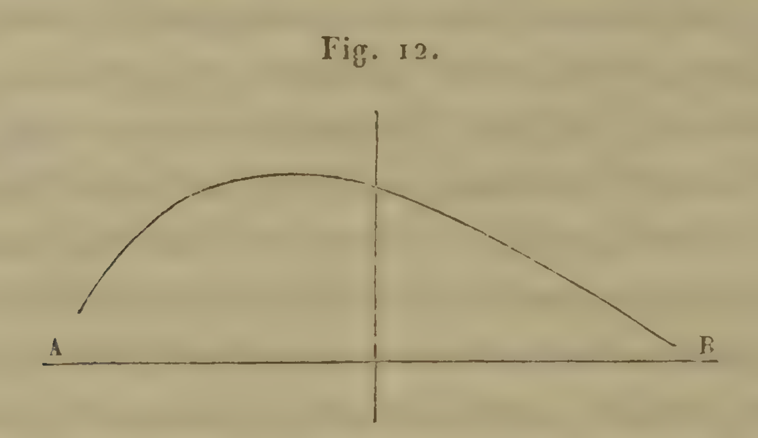
point où l'aimantation du système est nulle se trouve rejeté à une distance plus ou moins grande du point de contact du côté du barreau le plus faible.

84. Lorsqu'on connaît les diverses formes de la courbe de désaimantation qui correspondent aux positions diverses de l'aimant, les polarités du barreau se trouvent déterminées pour chacune de ces positions. Supposons que le pôle de l'aimant employé soit un pôle austral, et que ce pôle, placé d'abord dans le voisinage de l'extrémité B, s'en éloigne graduellement. Tant que la distance MB ne dépasse pas une certaine limite, le barreau ne présente pas de point conséquent, l'extrémité A est australe, l'extrémité B boréale; lorsque le pôle de l'aimant est arrivé à un certain point K, on voit apparaître un pôle double boréal : les deux extrémités du barreau sont alors toutes deux australes; à mesure que le barreau s'avance vers A, le magnétisme de l'extrémité B augmente, celui de A diminue. Enfin, quand le barreau franchit un certain point K′, le point conséquent disparaît, l'extrémité B reste australe, et l'extrémité A devient boréale : c'est cette polarité qui persiste lorsque l'aimant est mis de côté. Il résulte de cette analyse que, lorsqu'on frotte le barreau avec l'aimant depuis B jusqu'à A, comme on a coutume de le faire quand on emploie le procédé de la simple touche, l'action de l'aimant n'est utile qu'autant qu'il se trouve entre le point K et l'extrémité A; tant que le point de contact reste placé entre B et K, l'action de l'aimant est inutile, sinon nuisible, puisque le magnétisme qu'elle développe doit être détruit ultérieurement. D'après cela, il y aurait avantage à faire partir la friction du point K, au lieu de frotter le barreau dans toute sa longueur. J'ai reconnu, en effet, par des expériences directes, que l'on augmente notablement l'aimantation des parties voisines de B en limitant la friction comme je viens de l'indiquer. Mais, pour bien constater ce résultat, il ne faut donner qu'une seule passe; lorsqu'on

exécute une série de frictions, l'aimantation du barreau reste sensiblement la même quand on le frotte dans toute sa longueur et quand on fait partir les frictions du point K. La position de ce point varie avec un certain nombre de circonstances. Dans une de mes séries d'expériences, où j'ai employé des barreaux faiblement trempés, de 10 millimètres de diamètre et 347 millimètres de longueur, la distance du point K à l'extrémité du barreau était de 120 millimètres.

85. En comparant entre elles les courbes qui représentent la distribution du magnétisme pour chacune des diverses positions de l'aimant, il est aisé d'apercevoir que, lorsqu'on aimante un barreau par le procédé de la simple touche, l'aimantation doit être beaucoup plus forte du côté où la friction finit que du côté où elle commence : c'est, en effet, ce que l'expérience confirme; si, après avoir mis de côté l'aimant, on trace la courbe de désaimantation du barreau (*fig.* 12), on trouve que le point le plus élevé de

Fig. 12.



cette courbe, au lieu d'être placé au milieu du barreau, se trouve rejeté du côté A, où s'est terminée la friction, et qu'à distances égales des extrémités du barreau toutes les ordonnées sont plus grandes de ce côté que du côté opposé B.

Quand, au lieu de faire marcher le pôle de l'aimant d'un bout du barreau à l'autre, on limite son excursion de la manière que j'ai indiquée plus haut, l'inégalité des aimantations

qui correspondent aux deux extrémités du barreau se trouve atténuée ; mais elle est encore considérable, et la méthode de la simple touche reste toujours une méthode imparfaite, qui ne peut être appliquée qu'à des barreaux de très-petite dimension ; il est toujours préférable d'employer la méthode de la *touche séparée*, qui ne présente pas l'inconvénient que je viens de signaler, et l'on peut toujours le faire lors même que l'on n'a à sa disposition qu'un seul aimant ; dans ce cas, on frotte alternativement les deux moitiés du barreau que l'on veut aimanter, l'une avec le pôle austral, l'autre avec le pôle boréal de l'aimant dont on dispose.

86. La considération des courbes de désaimantation, dont j'ai parlé tout à l'heure, conduit encore à une remarque qui me paraît offrir quelque intérêt. Lorsque le point de contact M de l'aimant et du barreau, placé d'abord au milieu du barreau, se rapproche de l'extrémité A, l'aimantation maxima de la partie MB va d'abord en augmentant, mais elle ne croît pas indéfiniment à mesure que le point M s'avance vers A ; après avoir atteint un maximum, sa valeur subit une certaine rétrogradation. Dans une série d'expériences, j'ai obtenu les résultats indiqués dans le tableau suivant.

Je désigne par D la distance du point de contact à l'extrémité du barreau, par A la déviation galvanométrique qui mesure l'aimantation maxima, et par x la distance comptée entre l'extrémité du barreau et le point qui correspond à l'aimantation maxima.

D	A	x
5	33	80
20	33,5	100
40	38	120
80	32,3	160
175	16	255

Le fait de la rétrogradation, comme la plupart de ceux qui précèdent, me paraît dépendre de la réaction mutuelle qui s'établit entre les tranches d'un même barreau. Si l'on oppose, par leurs pôles de même nom, deux barreaux inégalement aimantés, et si la différence des aimantations dépasse une certaine limite, l'aimantation du plus énergique des deux barreaux se trouve renforcée dans le voisinage du contact, et elle l'est d'autant plus qu'il y a plus d'inégalité entre les aimantations des barreaux; d'autre part, la réaction diminue, entre certaines limites, avec la longueur du barreau le plus faible : il résulte de là que, dans l'expérience qui nous occupe, l'aimantation de la partie MB tend, d'un côté, à augmenter, lorsque le point M se rapproche de A, parce que l'inégalité entre les aimantations des parties MA, MB augmente, et que, d'un autre côté, elle tend à diminuer, parce que la longueur de MA diminue. Il est sans doute impossible, sans le secours du calcul, de déterminer la position du point de contact qui correspond à la valeur maxima de l'aimantation; mais on conçoit très-bien que, pour obtenir cette valeur, il ne faille pas placer le contact à l'extrémité même du barreau. S'il n'existe pas, comme je le crois, de théorie mathématique qui permette de déterminer à l'avance les réactions des diverses parties d'un barreau, les faits que j'ai recueillis pourront, je l'espère, être de quelque utilité aux savants qui établiront cette théorie.

87. J'ai supposé jusqu'ici que l'aimant était perpendiculaire au barreau; ce n'est pas la position qu'on a coutume de lui donner, et il nous reste à voir comment les résultats se modifient, suivant l'angle que forment entre eux le barreau et l'aimant. J'ai d'abord considéré le cas où l'aimant, plus ou moins incliné, touche le point milieu du barreau, et j'ai déterminé, en premier lieu, la distribution du magnétisme total, c'est-à-dire du magnétisme développé pendant le contact du barreau et de l'aimant.

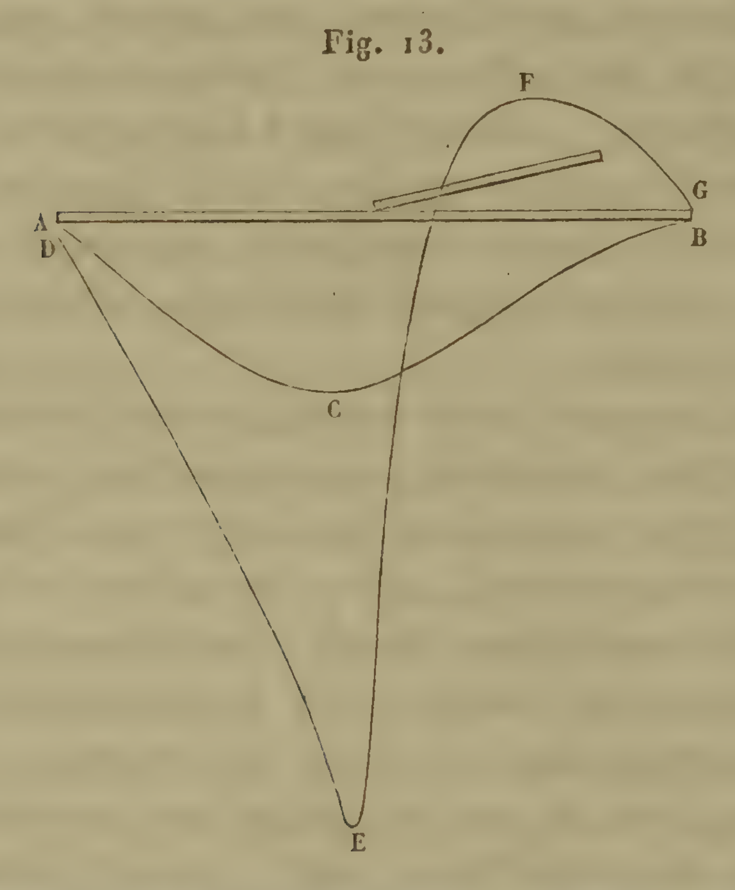
La courbe qui représente cette distribution n'est plus symétrique, comme dans le cas où l'aimant est perpendiculaire au barreau. Si l'aimant est incliné du côté des abscisses positives, le point où la courbe coupe l'axe des x se trouve rejeté de ce côté, c'est-à-dire du côté de l'angle aigu, à une certaine distance du point de contact, et cette distance est d'autant plus grande que l'inclinaison est plus forte. En outre, l'ordonnée maxima de la branche négative, correspondant à l'angle obtus, est plus grande que l'ordonnée maxima de la branche positive correspondant à l'angle aigu, et le rapport de ces deux ordonnées est d'autant plus grand que l'aimant est plus fortement incliné.

Lorsque l'aimant vient à être éloigné du barreau, celui-ci conserve une portion de son magnétisme; mais la distribution de ce magnétisme persistant n'est plus représentée par une courbe de même forme que celle qui se rapporte au magnétisme total; l'envahissement de la partie positive du barreau par le magnétisme négatif s'étend beaucoup plus loin, pour une même inclinaison de l'aimant, dans le cas du magnétisme permanent que dans le cas du magnétisme total; lorsque l'aimant est suffisamment incliné, la courbe du magnétisme permanent ACB (*fig.* 13) ne coupe plus du tout l'axe des x; elle n'a plus de branche positive, bien que cette branche subsiste dans la courbe DEFG du magnétisme total. Ce fait est tout à fait analogue à un autre fait que j'ai cité (n° 83), et s'explique de la même manière, c'est-à-dire par la réaction mutuelle des parties du barreau qui ont reçu des aimantations de signes contraires.

Je viens de dire que, lorsque l'aimant est incliné du côté des abscisses positives, l'ordonnée maxima de la branche négative de la courbe du magnétisme permanent est toujours plus grande que l'ordonnée maxima de la branche positive; il importe d'ajouter que, dans le cas supposé,

l'ordonnée maxima de la branche négative est aussi plus grande que l'une ou l'autre des ordonnées maxima, qui appartiennent à la courbe symétrique (*fig.* 10) que l'on obtient quand l'aimant est perpendiculaire au barreau; au contraire, l'ordonnée maxima de la branche positive, dans le cas de l'aimant incliné, est toujours plus petite

Fig. 13.



que l'une ou l'autre des ordonnées maxima de la courbe symétrique.

88. D'après ce qui vient d'être dit, la distribution du magnétisme, qui s'établit dans un barreau d'acier lorsque son point milieu est en contact avec le pôle d'un aimant, dépend de l'angle que forment entre eux l'aimant et le barreau, et lorsqu'on compare les courbes de désaimantation qui correspondent aux diverses inclinaisons de l'aimant, on arrive à cette conclusion générale, que si l'on fait varier de zéro à 180 degrés l'angle formé par l'aimant et le barreau, l'aimantation croît avec la grandeur de l'angle. Ce fait peut être établi directement, sans qu'il soit nécessaire de tracer la série des courbes de désaiman-

tation correspondant aux diverses inclinaisons de l'aimant; il suffit de faire tourner l'aimant autour du point de contact et de constater le sens des courants d'induction développés pendant le mouvement, dans une petite hélice que l'on place successivement sur les divers points de l'une ou de l'autre des moitiés du barreau.

La loi que je viens de formuler se trouve en défaut lorsque l'angle formé par l'aimant et le barreau vient à dépasser 90 degrés : alors l'aimantation, au lieu d'augmenter, diminue; elle ne recommence à croître que lorsqu'on a franchi une certaine limite, qui, dans les conditions de mes expériences, est voisine de 120 degrés; mais cette anomalie apparente me paraît due uniquement à ce que le contact ne reste pas toujours établi de la même manière. Lorsqu'on emploie, comme je l'ai fait, un barreau cylindrique et un aimant à section rectangulaire, le contact n'est généralement établi que sur un seul point et dans le cas particulier de l'angle de 90 degrés, il embrasse, l'étendue d'une ligne égale à l'épaisseur de l'aimant : il résulte de cette circonstance un accroissement d'aimantation qui est indépendant de l'influence de l'inclinaison.

J'ai à signaler encore une autre anomalie plus importante, qui se produit à l'origine du mouvement de rotation, lorsque l'aimant se meut dans l'angle de zéro à 30 ou 40 degrés : alors l'aimantation des parties du barreau voisines du point de contact va en augmentant, conformément à la règle générale; mais l'aimantation des parties situées à une plus grande distance diminue. Ce résultat m'a causé d'abord quelque surprise, parce que je supposais que l'aimantation du barreau résultait exclusivement de son contact avec l'aimant, et qu'elle se transmettait à ses tranches successives de proche en proche. Dans cette hypothèse, on ne comprendrait pas que les tranches éloignées du point de contact pussent perdre du magnétisme quand les tranches plus rapprochées de ce point en acquiè-

rent; mais le fait observé s'explique très-naturellement lorsqu'on admet que l'aimant exerce, à distance, une action latérale qui diminue d'intensité à mesure que l'aimant s'éloigne du barreau; on conçoit alors ce qui doit arriver quand l'angle de l'aimant et du barreau vient à croître. L'aimantation qui dérive du pôle et qui se transmet par voie de conductibilité va en augmentant, tandis que l'aimantation qui résulte de l'action latérale diminue. En conséquence, l'aimantation des points situés près du contact grandit, parce qu'elle dépend surtout de l'action polaire, et l'aimantation de spoints plus éloignés du contact diminue, parce qu'elle dépend principalement de l'action latérale; il y a des points pour lesquels se neutralisent les variations de l'action latérale et de l'action polaire et qui, par suite, conservent la même aimantation quand l'inclinaison de l'aimant varie dans les limites indiquées; la position de ces points dépend des dimensions et aussi de la force coercitive du barreau. Toutes choses égales d'ailleurs, les points sur lesquels l'inclinaison de l'aimant reste sans influence s'éloignent d'autant plus du point de contact que la force coercitive est plus grande.

Lorsque le point de contact est transporté à l'extrémité du barreau, la courbe de désaimantation ne se compose plus que d'une seule branche; mais l'inclinaison de l'aimant exerce toujours la même influence que dans le cas où le contact était établi au milieu du barreau; seulement la première des deux anomalies dont j'ai parlé tout à l'heure ne se rencontre plus. Quand on dépasse l'angle de 90 degrés, l'aimantation continue à croître sans rétrogradation, et l'on conçoit qu'il en doit être ainsi, parce que l'étendue de la surface de contact ne se modifie pas, qu'elle reste toujours limitée à un point unique; quant à la deuxième des anomalies que j'ai signalées, elle doit subsister et elle subsiste effectivement.

89. Quand le point de contact M se trouve situé entre

le milieu du barreau et l'une des extrémités que je désignerai par B, l'autre étant désignée par A, la courbe de désaimantation est en général composée de deux branches, et, si l'aimant est incliné du côté de B, il ne peut y avoir d'incertitude sur la position que doit occuper, par rapport à M, le point où la courbe de désaimantation coupe l'axe des x; ce point doit être rejeté du côté de B, d'abord parce que MB est plus petit que MA, et ensuite parce que l'aimant forme, avec MB, un angle aigu; mais, si l'aimant est incliné du côté de A, alors le point d'aimantation nulle peut se trouver rejeté tantôt à gauche, tantôt à droite de M, et l'on peut en général s'arranger pour qu'il coïncide avec ce point; quand la longueur MB n'est pas trop petite, on peut toujours trouver une inclinaison du barreau qui compense l'inégalité des deux parties MA, MB. Toutefois, il faut remarquer que, même quand cette espèce de compensation est établie, l'aimantation maxima de la partie la plus longue MA reste supérieure à l'aimantation maxima de la partie la plus courte MB.

90. De l'analyse qui précède il résulte qu'il y a réellement avantage à incliner l'aimant, comme on a coutume de le faire dans le procédé de la simple touche. En effet, si l'aimant est poussé de B vers A et que, suivant l'usage ordinaire, il soit incliné du côté de A, l'aimantation développée derrière lui sera toujours plus grande que s'il était perpendiculaire au barreau. Si l'aimant était incliné du côté de B et que le mouvement continuât à être dirigé de B vers A, l'aimantation serait au contraire plus faible que dans le cas où l'aimant est perpendiculaire au barreau.

J'ai dit précédemment que, dans ce dernier cas, l'aimantation était notablement plus forte du côté A, où les frictions finissent, que du côté B, où elles commencent. Lorsque l'aimant est incliné vers A pendant le frot-

tement, cette inégalité d'aimantation est atténuée, mais je n'ai jamais trouvé qu'elle disparût complétement, et les considérations qui précèdent permettent de comprendre qu'elle ne doit pas en effet disparaître.

Dans tous les Traités de Physique où le procédé de la simple touche se trouve décrit, on indique l'angle de 25 à 30 degrés comme l'inclinaison la plus convenable à donner à l'aimant; mais je suis porté à croire que cet angle a été adopté pour la commodité des manœuvres seulement. Dans mes expériences, j'ai fait varier l'inclinaison de l'aimant depuis 45 degrés jusqu'à 2 ou 3 degrés, et j'ai trouvé que l'aimantation était d'autant plus forte que l'angle était plus petit.

CHAPITRE V.

MÉTHODE DE LA DOUBLE TOUCHE.

Sommaire du Chapitre. — L'ordonnée de la courbe qui représente en un point donné d'un barreau le magnétisme total développé par le contact simultané de deux aimants est approximativement égale à la somme des ordonnées qui représentent le magnétisme développé par chacun d'eux (91). — Elle ne l'est qu'approximativement (92). — La même loi subsiste pour le magnétisme permanent (93). — La courbe du magnétisme permanent n'est pas de même forme que celle du magnétisme total (94). — Le contact des deux aimants doit être établi et rompu au même instant (95). — Distance à laquelle doivent être placés l'un par rapport à l'autre les deux aimants pour obtenir l'aimantation maxima (96). — Lorsque le double contact des aimants est établi dans le voisinage de l'une des extrémités du barreau, ils concourent fort inégalement au développement du magnétisme (97). — Influence de l'inclinaison des aimants sur la distribution du magnétisme (98). — Distribution du magnétisme total dans le cas où le double contact est successivement établi sur deux parties différentes du barreau (99). — Distribution du magnétisme permanent dans le même cas (100). — Influence de la direction des passes sur l'aimantation (101). — Distance à laquelle doivent être placés, l'un par rapport à l'autre, les deux aimants dans le cas où l'on exécute des passes (102).

91. Le procédé d'aimantation que l'on a coutume de désigner par le nom de *procédé de la double touche* peut

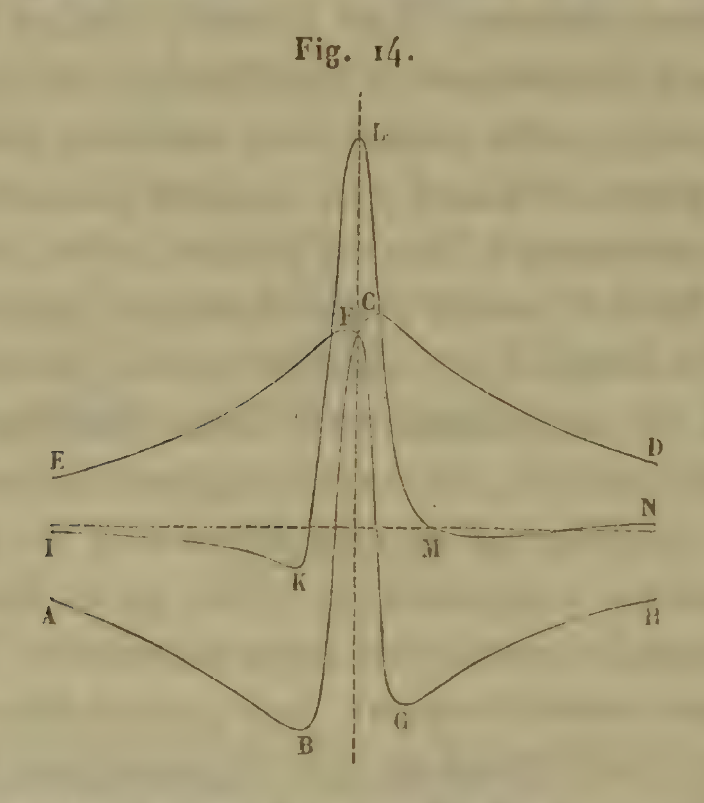
être analysé de la même manière que celui de la *simple touche*.

Lorsque deux points M et M′ d'un barreau AB d'acier ou de fer doux sont mis respectivement en contact avec les pôles de deux aimants, l'un austral, l'autre boréal, on peut toujours déterminer la distribution du magnétisme dans le barreau, par la méthode des courants de désaimantation. Supposons d'abord que les deux aimants, disposés perpendiculairement à l'axe du barreau, aient leurs points de contact M et M′ situés à des distances égales du point milieu de ce barreau, et considérons en premier lieu la distribution du magnétisme total. Cette distribution pourrait être déterminée, au moins approximativement, au moyen des courbes qui se rapportent aux cas précédemment examinés; supposons, en effet, qu'au lieu d'établir simultanément le contact des deux aimants en M et en M′ on l'établisse successivement : on pourra déterminer les courbes de désaimantation qui représentent le magnétisme développé par chacun des deux aimants agissant séparément; maintenant, si l'on fait abstraction de la réaction que ces aimants exercent l'un sur l'autre, il est clair que, pour obtenir l'ordonnée de la courbe qui représente en un point donné le magnétisme développé par le contact simultané des deux aimants, il suffira de faire la somme algébrique des ordonnées qui représentent le magnétisme développé par chacun d'eux. En opérant de cette manière, on obtient une courbe dont l'ordonnée maxima, que je supposerai positive, correspond au milieu du barreau; cette courbe coupe l'axe des x en deux points M et M′, s'abaisse au-dessous de cet axe, atteint de chaque côté un maximum négatif beaucoup plus petit que le maximum positif, puis se rapproche de l'axe des x à mesure que l'on avance vers les extrémités du barreau. Maintenant, si l'on compare la courbe théorique dont je viens d'indiquer la forme générale à la courbe qui représente réellement la

distribution du magnétisme pendant le contact simultané des deux aimants, on trouve qu'elles ne présentent pas de différences très-importantes.

La *fig.* 14 représente les résultats d'une série d'expé-

Fig. 14.



riences exécutées sur un barreau de fer doux de 1 mètre de longueur et de 10 millimètres de diamètre. Dans ces expériences, les aimants ont été placés de manière que leurs axes coupassent l'axe du barreau à 15 millimètres de distance de son point milieu. Les courants de désaimantation ont été obtenus en éloignant du barreau l'aimant ou les aimants mis en contact avec lui.

La courbe ABCD représente le magnétisme total développé par l'un des pôles agissant isolément.

La courbe EFGH représente le magnétisme total développé par l'autre pôle; ces deux courbes ne sont pas tout à fait symétriques, parce que les deux aimants dont je me suis servi n'avaient pas exactement la même force.

La courbe IKLMN représente le magnétisme total développé par les deux pôles agissant simultanément.

On n'a tracé sur la figure que les portions des courbes correspondant à la partie moyenne du barreau; elles s'ar-

rêtent à $0^m,40$ du point milieu, à gauche et à droite de ce point.

92. Comme je l'ai fait remarquer tout d'abord, la loi qui ressort des expériences précédentes n'est qu'approximativement vraie.

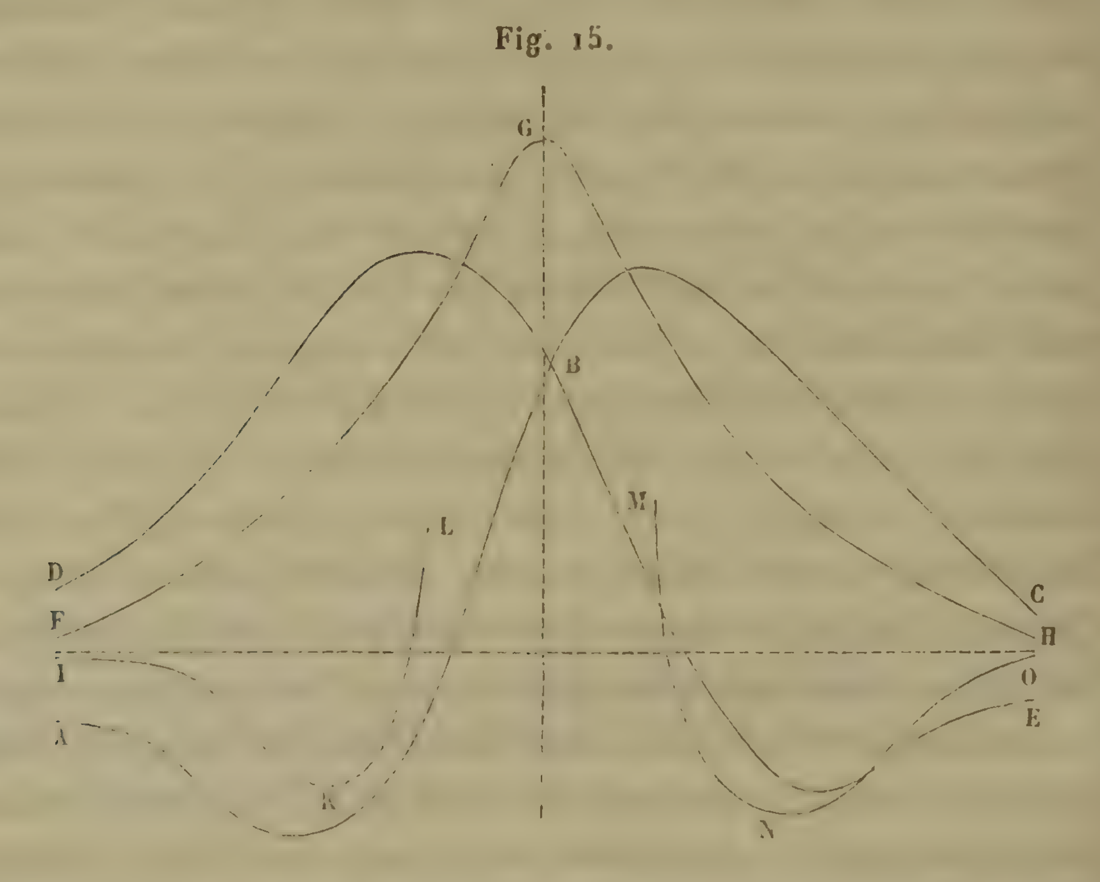
Lorsque la distance des aimants dépasse une certaine limite (environ 10 millimètres dans les conditions de mes expériences), l'aimantation totale qu'ils développent dans l'intervalle qui les sépare lorsqu'ils agissent simultanément est toujours plus forte que la somme des aimantations qui seraient développées par chacun des aimants agissant séparément. Quand, au contraire, les aimants se touchent ou ne sont séparés que par un intervalle très-petit, l'aimantation développée par l'action simultanée des deux aimants devient inférieure à la somme des aimantations qui seraient développées par chacun d'eux. Ce dernier fait résulte tout naturellement de ce que les deux aimants lorsqu'ils sont très-voisins, exercent l'un sur l'autre une action directe qui les affaiblit plus ou moins. Quant à l'anomalie de sens contraire qui se produit lorsque les aimants sont assez éloignés l'un de l'autre pour ne pas se neutraliser d'une manière sensible, elle s'explique en admettant que l'aimantation croît plus vite que l'action inductrice qui la fait naître et il est facile de prouver qu'il en est effectivement ainsi, du moins lorsque l'action inductrice est faible. Il suffit pour cela de revenir au procédé d'aimantation d'Elias, et de comparer les intensités du courant inducteur aux aimantations qui leur correspondent.

93. Les résultats qui précèdent se rapportent au magnétisme total : lorsqu'on considère le magnétisme permanent développé dans un barreau d'acier, on trouve, comme dans le cas du magnétisme total, que la courbe qui représente l'aimantation développée par le contact simultané des deux aimants peut être obtenue au moyen

de celles qui représentent les aimantations développées par chacun des aimants agissant séparément. L'ordonnée de la première de ces courbes est toujours à peu près égale à la somme algébrique des deux autres.

La *fig.* 15 se rapporte à une série d'expériences que j'ai exécutées sur un barreau d'acier de $0^m,35$ de longueur et 10 millimètres de diamètre; ce barreau, après avoir été trempé, a été préalablement recuit au rouge sombre avant

Fig. 15.



d'être mis en expérience; les aimants ont été placés de manière que leurs axes coupassent l'axe du barreau à 20 millimètres à droite et à gauche de son point milieu. Les courants de désaimantation ont été obtenus en faisant glisser le toron induit hors du barreau.

La courbe ABC représente le magnétisme permanent développé par l'un des pôles.

La courbe DBE représente le magnétisme permanent développé par l'autre pôle.

La courbe FGH représente le magnétisme permanent développé par le contact simultané des deux aimants.

Les lignes IKL, MNO sont des portions de la courbe qui représente le magnétisme total développé par le contact simultané des deux aimants.

Il faut bien remarquer que chacune des courbes ABC, DBE, FGH représente le magnétisme développé dans le barreau préalablement ramené à l'état neutre; après avoir tracé la courbe ABC, j'ai complétement désaimanté le barreau, en le chauffant au rouge sombre avant de tracer la courbe DBE, et de même, après avoir obtenu cette dernière courbe, j'ai procédé à une nouvelle désaimantation du barreau avant de déterminer la courbe FGH. Lorsqu'on fait agir successivement les deux aimants sur le même barreau et qu'on ne le désaimante pas après le premier contact effectué, le magnétisme développé par les deux contacts successifs des aimants peut être très-différent de celui qu'aurait développé leur contact simultané.

94. La courbe du magnétisme permanent FGH (*fig.* 15) diffère notablement de la courbe du magnétisme total IKLMNO; l'une coupe l'axe des x, l'autre ne le coupe pas. L'aimantation permanente est positive dans toute l'étendue du barreau, si l'on considère comme positive l'aimantation du point milieu. Il résulte de là que certaines portions du barreau, qui étaient aimantées négativement sous l'influence des aimants, prennent une aimantation permanente positive lorsque les aimants sont écartés. Ce résultat me paraît dû à la réaction que la partie moyenne du barreau exerce sur les parties situées en dehors des points de contact.

95. Toutes les fois qu'on se propose d'étudier le magnétisme développé dans un barreau, par le contact simultané de deux aimants, il faut avoir soin que les deux contacts soient établis et rompus aux mêmes instants. Quand cette condition n'est pas remplie, la courbe qui représente la distribution du magnétisme se trouve modifiée. Si, par exemple, les deux contacts sont établis en même

temps et que les deux aimants soient enlevés l'un après l'autre, la courbe du magnétisme permanent s'abaisse du côté où se trouve l'aimant que l'on enlève le dernier, et, pour que la courbe du magnétisme subisse une déformation appréciable, il suffit que l'un des aimants reste en contact avec le barreau pendant une seconde seulement de plus que l'autre. Ce résultat s'explique très-aisément : lorsque les deux aimants ne sont pas enlevés au même instant, le barreau se trouve soumis d'abord à l'action exercée par les deux aimants, puis à l'action exercée par l'un d'eux seulement. Or nous avons vu plus haut que l'aimantation permanente développée par les deux aimants réunis est de même signe dans toute l'étendue du barreau ; au contraire, lorsqu'on ne fait agir qu'un seul aimant et qu'il touche le barreau dans le voisinage de son point milieu, il développe à droite et à gauche du point de contact des aimantations sensiblement égales et de signes contraires. Il résulte de là que l'action exercée par l'un des aimants agissant seul sur la partie du barreau située entre cet aimant et l'extrémité du barreau la plus voisine tend à communiquer à cette partie une aimantation de signe contraire à celle qui est développée dans la même partie par les deux aimants réunis. Par conséquent, lorsque la première de ces actions succède à la seconde, elle doit neutraliser en tout ou partie l'aimantation développée par celle-ci.

96. Les notions exposées dans les n°s 91 et 93 permettent de résoudre la question suivante : A quelle distance doit-on placer les deux aimants, pour obtenir la plus forte aimantation possible au point O milieu de l'intervalle qui les sépare ? Si l'on considère la courbe de désaimantation qui représente la distribution du magnétisme total dans le cas d'un seul aimant, on voit qu'elle n'atteint son maximum de hauteur qu'à une certaine distance *d* du point de contact. Il résulte de là que, lorsqu'on emploiera deux

aimants, on obtiendra l'aimantation maxima au milieu de l'intervalle qui les sépare, lorsqu'on donnera à cet intervalle une longueur double de d. J'ai vérifié cette conclusion par des expériences directes. Dans les conditions de mes expériences, la distance d était de 20 millimètres environ, et, pour obtenir l'aimantation totale maxima, les aimants devaient être placés à 40 millimètres l'un de l'autre.

Cette distance doit être augmentée de beaucoup lorsqu'au lieu de considérer le magnétisme total on considère le magnétisme permanent. Alors, pour obtenir l'aimantation maxima, il faut, dans les conditions de mes expériences, laisser entre les aimants un intervalle de 130 à 160 millimètres. Ainsi, lorsqu'on fait croître graduellement la distance des aimants et qu'on dépasse 40 millimètres, l'aimantation totale de la tranche située en O diminue, en même temps que son aimantation permanente augmente. Cette sorte de contradiction s'explique, comme tous les faits analogues, par la réaction mutuelle des diverses parties du barreau. Si l'aimantation de la tranche O dépendait exclusivement du magnétisme inhérent aux molécules de cette tranche, il paraît évident que l'aimantation permanente varierait toujours dans le même sens que l'aimantation totale; mais, comme je l'ai déjà fait remarquer plusieurs fois, il faut tenir compte de la réaction de toutes les parties du barreau. Or, quand la distance des aimants est de 30 à 40 millimètres, l'aimantation totale des parties situées à une certaine distance de O est négative et par conséquent leur réaction tend à diminuer l'aimantation positive de la partie moyenne; à mesure que la distance des aimants augmente, les parties du barreau qui étaient aimantées négativement perdent cette aimantation et finissent par devenir positives; alors leur réaction sur la partie moyenne renforce l'aimantation de celle-ci, au lieu de l'affaiblir.

97. Lorsque les deux aimants sont disposés symétri-

quement à droite et à gauche du point milieu du barreau, comme nous l'avons supposé jusqu'ici, l'aimantation développée au point milieu par les deux aimants est à peu près double de celle qui résulterait du contact d'un seul aimant; mais cette relation ne subsiste plus lorsqu'on déplace les points de contact. Lorsqu'ils sont transportés dans le voisinage de l'une des extrémités du barreau, l'aimantation développée au milieu de l'intervalle qui les sépare n'est pas beaucoup plus forte que celle que l'on obtiendrait en faisant agir uniquement celui des deux aimants qui se trouve le plus voisin de l'extrémité du barreau; le second aimant ne contribue que pour une faible part à l'aimantation totale, surtout quand il est très-rapproché du premier.

La *fig.* 16 se rapporte à une série d'expériences dans laquelle les aimants étaient placés de telle manière que leurs axes coupassent l'axe du barreau à 5 et à 25 millimètres de l'une des extrémités de ce barreau; comme l'épaisseur des aimants était de 10 millimètres, l'intervalle laissé entre eux était par conséquent de 10 millimètres.

La ligne AB représente le magnétisme total développé par l'aimant le plus voisin de l'extrémité du barreau agissant seul.

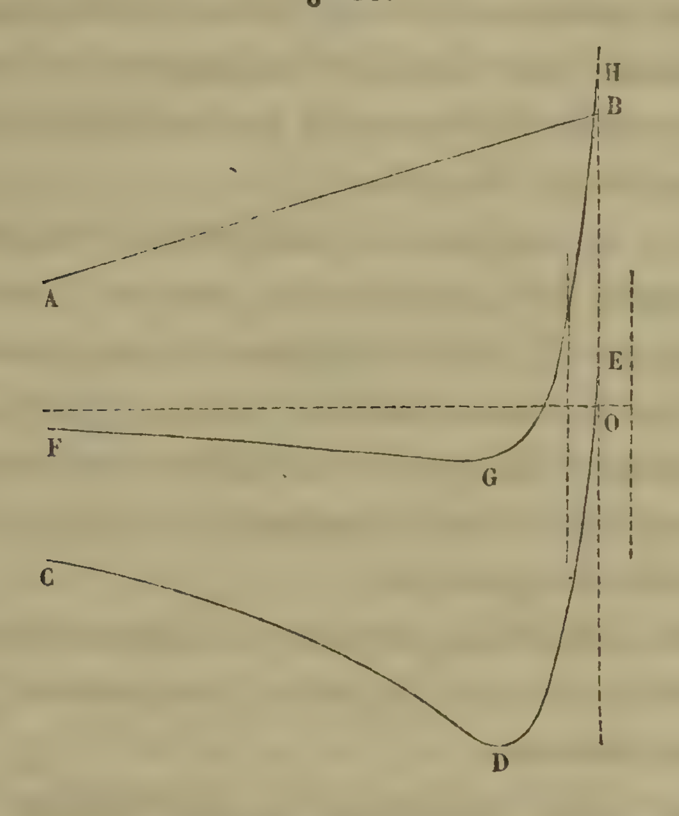
La courbe CDE représente le magnétisme total développé par le second aimant agissant seul.

La courbe FGH représente le magnétisme total développé par les deux aimants agissant simultanément.

Comme on le voit à l'inspection de la figure, l'aimant placé à 25 millimètres de l'extrémité du barreau n'exerce qu'une action très-faible sur le point O, milieu de l'intervalle laissé entre les deux aimants; mais cette action s'exerce dans le même sens que celle qui est développée par le second aimant placé à 5 millimètres. Cependant, si, au lieu de considérer l'aimantation totale, on consi-

dère l'aimantation permanente, on trouve que l'aimant placé près de l'extrémité du barreau développe, lorsqu'il agit seul, une aimantation plus forte en O que celle qui résulte de l'action simultanée des deux aimants. Ce fait s'explique encore par la réaction mutuelle des parties du barreau. Quand on n'emploie qu'un seul aimant, l'aimantation totale est de même sens dans toute la lon-

Fig. 16.



gueur du barreau; toutes les réactions tendent donc à augmenter l'aimantation développée en O; quand, au contraire, on fait agir les deux aimants simultanément, toute la partie du barreau située en dehors de ces aimants est aimantée négativement, si l'on considère comme positif le magnétisme développé entre les deux aimants, et par conséquent la réaction de cette partie affaiblit le magnétisme développé en O.

98. J'ai supposé, jusqu'à présent, que les deux aimants mis en contact avec le barreau étaient disposés perpendiculairement à ce barreau; il me reste à indiquer les modifications qui se produisent dans l'état magnétique du bar-

reau lorsque les aimants sont inclinés par rapport à lui. Si l'on ne considère que le magnétisme total, on trouve que l'aimantation développée par le contact de deux aimants au milieu de l'intervalle qui les sépare est plus forte dans le cas des aimants perpendiculaires que dans le cas des aimants inclinés; mais, si l'on considère le magnétisme permanent, c'est au contraire dans le cas des aimants inclinés qu'on obtient l'aimantation la plus forte au milieu du barreau. Cette contradiction apparente s'explique, comme tous les faits analogues, au moyen de la réaction mutuelle qu'exercent les unes sur les autres les diverses parties du barreau.

La *fig.* 17 se rapporte à une série d'expériences exécutées, comme les précédentes, sur un barreau d'acier peu trempé, de $0^{m},35$ de longueur et de 9 millimètres de diamètre; les aimants ont été placés symétriquement à droite et à gauche du point O, milieu du barreau, et de manière que leurs axes coupassent l'axe du barreau à 16 millimètres du point O.

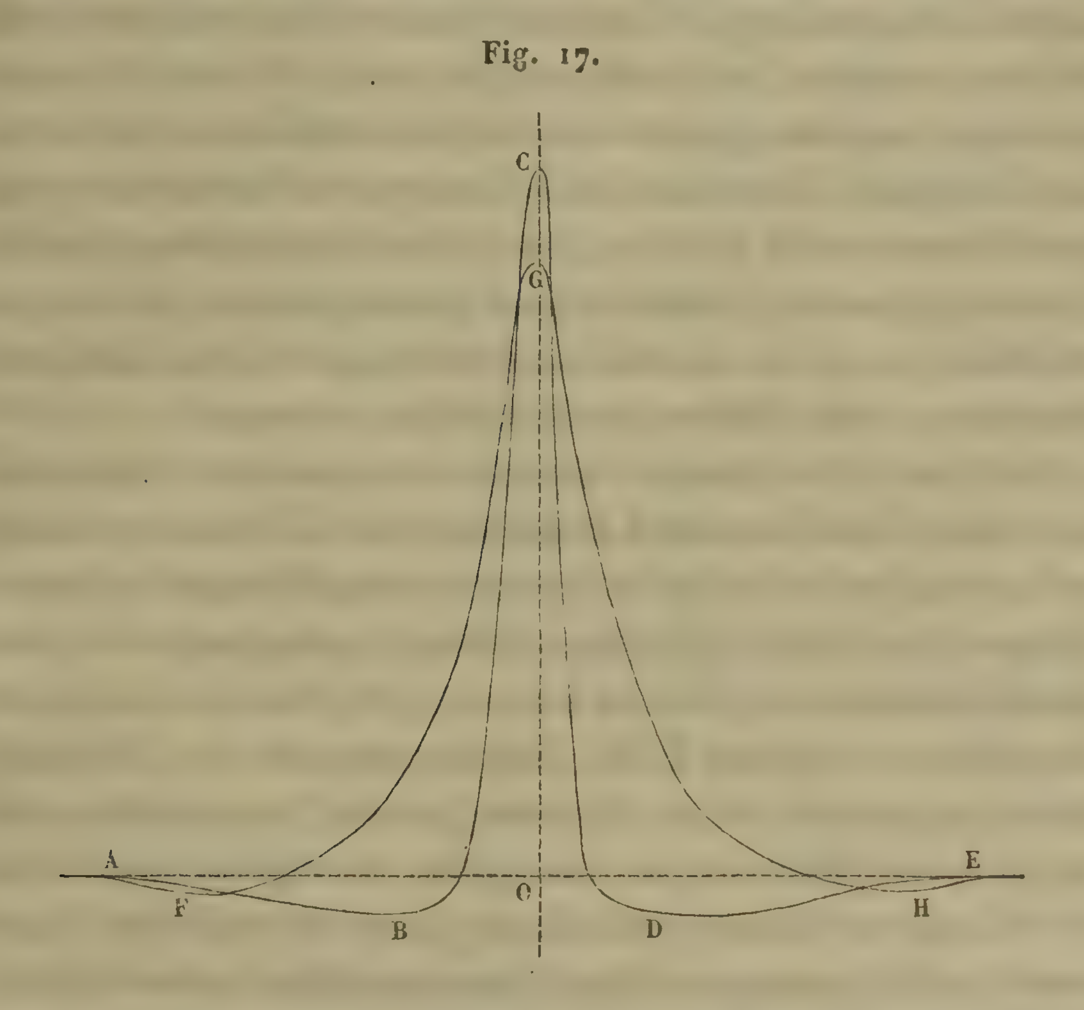
La courbe ABCDE représente la distribution du magnétisme total obtenue en disposant les aimants perpendiculairement au barreau.

La courbe FGH représente la distribution du magnétisme total obtenue en plaçant les aimants dans des positions inclinées où ils formaient des angles de 24 degrés avec le barreau.

La courbe ABCDE, qui correspond au cas des aimants perpendiculaires, coupe l'axe des x en dehors et dans le voisinage des points de contact, ce qui veut dire que le magnétisme est négatif dans une très-notable partie du barreau, si l'on considère comme positif le magnétisme développé dans l'intervalle compris entre les deux aimants. Dans le cas où ceux-ci sont inclinés, la courbe du magnétisme total FGH coupe encore l'axe des x, mais à une grande distance des points de contact; le barreau est

aimanté positivement dans toute sa partie moyenne; l'aimantation négative se trouve reléguée dans le voisinage des extrémités du barreau, et d'ailleurs elle est très-faible. Il résulte de là qu'après l'éloignement des aimants l'aimantation de la partie moyenne du barreau se trouve affaiblie, dans le cas des aimants perpendiculaires, par la

Fig. 17.



réaction des parties situées en dehors des points de contact, et qu'au contraire, dans le cas des aimants inclinés, l'aimantation de la partie moyenne se trouve renforcée par la réaction de toutes les parties voisines; on conçoit, d'après cela, que l'inclinaison des aimants peut accroître l'aimantation permanente de la partie moyenne, tout en affaiblissant son aimantation totale.

99. Les recherches dont j'ai rendu compte jusqu'ici ont eu pour objet de déterminer la distribution du magnétisme qui s'établit dans un barreau, lorsque deux de ses points sont mis respectivement en contact avec deux pôles

de signes contraires, et je crois avoir résolu cette question d'une manière à peu près complète, autant qu'on peut le faire sans le secours de l'analyse mathématique. Mais les résultats que j'ai fait connaître ne suffisent pas pour établir la théorie du procédé de la double touche, tel qu'on le pratique habituellement : on ne se borne pas, en effet, à mettre le barreau que l'on veut aimanter en contact avec les deux aimants, on le frotte d'un bout à l'autre, de manière que tous ses points viennent successivement toucher les deux pôles. Pour se rendre compte de l'effet que peut produire une telle friction, il est nécessaire de rechercher d'abord comment la distribution du magnétisme se trouve modifiée quand on établit successivement deux contacts sur deux parties différentes d'un même barreau.

M. Elias a cru pouvoir assimiler le procédé d'aimantation dont il est l'auteur à la méthode de la double touche; mais cette assimilation n'est pas complétement exacte : lorsque l'on a fait agir une bobine aimantante sur une partie déterminée AB d'un barreau, et qu'on la transporte sur une autre partie A'B', l'action exercée en A'B' augmente en général et ne diminue jamais l'aimantation développée en AB. Lorsque deux pôles de signes contraires ont été mis en contact avec deux points A et B d'un barreau et qu'on transporte les aimants sur deux autres points A', B', sans préalablement désaimanter le barreau, le deuxième contact effectué en A'B' peut, suivant les circonstances, augmenter ou diminuer l'aimantation développée par le premier contact entre les points A et B. En effet, si nous considérons comme positif le magnétisme total développé dans l'intervalle qui sépare les points A' et B', lorsque le contact est établi sur ces points, il résulte de ce qui a été dit sur la forme de la courbe du magnétisme total que le magnétisme développé en dehors et à une certaine distance des points A' et B' est négatif. D'après cela, on conçoit que le magnétisme des points situés en AB

doit être augmenté par le deuxième contact en A′B′, lorsque la distance des points A,B aux points A′, B′ est suffisamment petite, et qu'au contraire ce magnétisme doit être diminué lorsque la distance des points A, B aux points A′, B′ dépasse une certaine limite.

100. Ce que je viens de dire s'applique à la variation de magnétisme qui se produit en AB, pendant que le contact A′B′ subsiste ; il n'est pas aussi facile d'apercevoir le sens de la modification permanente qui doit se produire lorsque les aimants sont mis de côté; si les points A′, B′ sont suffisamment éloignés des points A, B, le contact effectué en A′B′ affaiblit, pendant qu'il subsiste, l'aimantation de la partie AB, comme je viens de le dire. Le magnétisme inhérent à cette partie doit donc se trouver diminué; mais, d'autre part, l'aimantation de la partie A′B′ se trouve augmentée, sa réaction sur AB devient plus forte et, par suite, le magnétisme de cette dernière partie doit aussi se trouver augmenté ; il paraît impossible, sans le secours du calcul, de déterminer d'une manière précise laquelle de ces deux actions antagonistes doit l'emporter sur l'autre dans chaque cas particulier. Toutefois, on conçoit que la seconde doit devenir prédominante quand le barreau qui reçoit les contacts est primitivement à l'état neutre ou très-faiblement aimanté, et que le contraire doit arriver quand le barreau sur lequel on opère possède déjà une aimantation assez forte. En effet, l'action négative dont j'ai parlé tout à l'heure conserve, dans tous les cas, une valeur à peu près indépendante de l'état magnétique du barreau. Au contraire, l'accroissement de magnétisme développé en A′B′ est d'autant plus considérable que le barreau est plus faiblement aimanté d'avance : c'est donc dans le cas d'une aimantation préalable faible que la réaction de A′B′ sur AB subit elle-même l'accroissement le plus considérable. En fait, les choses se passent comme l'indiquent ces vues théoriques : quand le barreau est à l'état neutre, ou qu'il

est faiblement aimanté, le magnétisme permanent développé en AB par le premier contact effectué sur les points A, B est renforcé par le deuxième contact effectué sur les points A′, B′; au contraire, quand le barreau est déjà fortement aimanté, le deuxième contact en A′B′ affaiblit légèrement l'aimantation développée en AB.

101. Il semble résulter de ce qui précède que, lorsqu'on exécute sur un barreau une série de frictions, l'aimantation correspondant à une partie déterminée AB doit être plus forte dans le cas où la friction se termine sur cette partie que dans le cas où elle se termine sur d'autres points; cette conclusion n'a été qu'incomplétement justifiée par l'expérience : j'ai trouvé qu'après une série de passes dirigées des extrémités du barreau vers son milieu l'aimantation de la partie moyenne était notablement plus forte qu'après une série de passes dirigées en sens inverse; mais je n'ai pas trouvé que la direction des passes eût une influence appréciable sur l'aimantation des parties voisines des extrémités du barreau, et, comme l'intensité magnétique des pôles dépend exclusivement de l'aimantation de ces parties, il paraît indifférent de terminer les frictions sur un point ou sur un autre.

102. Nous avons vu (n° 96) que, lorsqu'on se borne à mettre les aimants en contact avec deux points déterminés du barreau, il faut placer ces aimants à une assez grande distance l'un de l'autre pour obtenir la plus forte aimantation possible dans l'intervalle qui les sépare. Quand on exécute une série de frictions, il faut au contraire, pour obtenir l'aimantation maxima, ne laisser entre les aimants qu'un petit intervalle de 10 à 15 millimètres.

Ces résultats, en apparence contradictoires, peuvent cependant se concilier : lorsqu'on augmente, entre certaines limites, la distance des aimants, l'ordonnée positive maxima de la courbe de désaimantation qui représente le magnétisme total, prend des valeurs croissantes; mais

les ordonnées négatives de cette courbe croissent aussi et dans une proportion plus rapide : cela résulte de ce qui a été dit (n° 91). Or, dans le cas où les aimants sont mis simplement en contact avec le barreau, l'aimantation des points qu'ils comprennent entre eux dépend exclusivement de la partie positive de la courbe; dans le cas, au contraire, où l'on promène les aimants d'un bout à l'autre du barreau, chacun des points de celui-ci se trouve successivement placé dans la partie positive et dans la partie négative de la courbe, et par conséquent l'aimantation dépend tout à la fois des actions positives et des actions négatives exercées par les aimants. La théorie justifie l'usage où l'on est de placer les deux aimants à une petite distance l'un de l'autre; mais, il faut bien le remarquer, s'il est avantageux de rapprocher les aimants, ce n'est pas, comme on a coutume de le dire, parce qu'ils agissent ainsi plus efficacement sur les molécules comprises entre eux, c'est parce que l'action désaimantante qu'ils exercent en dehors des points de contact se trouve d'autant plus affaiblie qu'ils sont plus voisins l'un de l'autre.

CRITIQUE EXPÉRIMENTALE SUR LA FORMATION DE LA MATIÈRE SUCRÉE DANS LES ANIMAUX ;

PAR M. CLAUDE BERNARD.

Après avoir insisté, à diverses reprises [1], sur l'importance de certains préceptes de la méthode expérimentale, j'ai appelé l'attention des expérimentateurs sur l'utilité et

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, séances du 26 octobre, du 29 novembre, du 20 décembre 1875.

même sur la nécessité d'introduire en Physiologie une critique scientifique rigoureuse. Je me propose aujourd'hui de commencer l'examen critique expérimental que j'ai annoncé dans ma Note du 20 décembre dernier à l'Académie des Sciences, relativement à la formation de la matière sucrée dans les animaux et dans les végétaux.

La nutrition des êtres vivants est si complexe et encore si peu connue qu'il n'est pas étonnant qu'autour de ces phénomènes se soient accumulées des notions fausses, des expériences imparfaites ou incomplètes avec des apparences contradictoires, qui jettent dans le plus grand embarras ceux qui veulent en tirer une conclusion précise. Ces obscurités et ces incertitudes ne pourront être dissipées que par une critique méthodique, qui ramènera chaque résultat à sa valeur réelle et chaque expérience à son déterminisme vrai. Nous ne chercherons pas ici, comme le font parfois certains auteurs, à concilier dans une opinion mixte toutes les idées et tous les faits successifs; nous essayerons, au contraire, de les réduire de façon à faire disparaître les résultats partiels dans des résultats de plus en plus généraux. Telle est, selon moi, l'œuvre de la critique, qui seule pourra désormais permettre à la science physiologique de se simplifier en s'étendant.

J'examinerai, en premier lieu, les expériences relatives à la production de la matière sucrée chez les animaux. Cette question m'a dès longtemps préoccupé, et elle a éveillé, de tous côtés, les investigations des physiologistes depuis plus d'un quart de siècle. Toutefois, le sujet est loin d'être épuisé; son étude se poursuit toujours et se montre inépuisable, comme toutes les études de la nature vivante. Mais, il faut bien le dire, les expériences incomplètes et dépourvues de critique sont venues souvent, par leur multiplicité même, entraver le champ de l'expérimentation au lieu de l'aplanir. On voit à tout instant surgir des objections sans fondement sur des points résolus, et quelques doutes que

m'a communiqués lundi dernier, dans la conversation, notre illustre et aimé confrère, M. Boussingault, m'ont fait voir que les faits fondamentaux sur lesquels repose la démonstration de la glycogénèse animale sont loin d'être suffisamment connus. C'est pourquoi il m'a semblé utile, dans cet état de choses, de reprendre la question de la glycogénèse animale à son origine même, de retracer en quelques mots son développement, de préciser et d'affermir par la critique les connaissances déjà acquises, afin que, en servant de base première à une théorie générale de la formation de la matière sucrée dans les deux règnes, elles puissent éclairer et diriger plus sûrement les recherches nouvelles.

C'est donc dans le but de mieux définir les points sur lesquels devra porter ultérieurement notre critique expérimentale que je demande la permission de lui présenter d'abord un rapide aperçu du sujet considéré dans son ensemble, en rappelant ceux de mes travaux qui s'y rattachent et en signalant successivement les diverses questions à traiter, d'après l'ordre suivant lequel elles ont fait leur apparition dans le domaine de la Science.

I. Le sang de l'homme et des animaux est invariablement sucré. J'ai dit que cette glycémie constante dépend d'une fonction normale du foie. En effet, le tissu du foie est toujours imprégné de matière sucrée, quelle que soit la nature de l'alimentation. Ce fait est facile à constater; cependant il est resté longtemps inconnu. Il y a vingt-sept ans que l'expérimentation vint me le révéler, et les premiers résultats de cette découverte furent annoncés dans mes cours de l'année 1848 [1]. Je répétai alors mes expé-

---

[1] Dans un pli cacheté déposé à l'Académie dans la séance du 28 août 1848, je consignai la plupart des faits que j'ai publiés plus tard.

riences devant des physiologistes et avec des chimistes ([1]), et bientôt après je fis connaître successivement, soit à l'Académie, soit dans divers recueils ou publications ([2]), l'ensemble de mes recherches, tendant à prouver que, chez les animaux, quelle que soit la classe à laquelle ils appartiennent, le foie est un organe formateur de la matière sucrée qu'on avait cru jusqu'alors être l'apanage exclusif du règne végétal.

Mes expériences et mes idées trouvèrent des partisans, mais aussi des oppositions de la part des théories reçues. La plupart de ces travaux contradictoires ayant été apportés à cette Académie, ils furent examinés par une Commission qui reconnut, par l'organe de son rapporteur, M. Dumas ([3]), l'exactitude de ce fait, que, chez un chien nourri de viande et sacrifié en état de digestion, on trouve le sang des intestins, qui entre dans le foie par la veine-porte, à peu près dépourvu de matière sucrée, tandis que le sang qui reflue de l'organe ou qui s'échappe par les veines sus-hépatiques en est toujours fortement chargé. Il était évident, par cette expérience, que du sucre prenait naissance dans le foie, et que sa formation y était indépendante des aliments sucrés ou féculents; car, chez des chiens nourris pendant des semaines, des mois et même une année exclusivement avec de la viande, on trouvait toujours les mêmes résultats.

Vers la même époque je montrai, par d'autres expé-

([1]) *Voir* ma Communication avec M. Barreswil, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXVII, p. 514.

([2]) *Archives générales de Médecine*, octobre 1848. — *Mémoires de la Société de Biologie*, 1849. — *Nouvelle fonction du foie considéré comme organe producteur de matière sucrée*, 1853. — *Leçons de Physiologie appliquée à la Médecine*, 1855 (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXIV, p. 416, etc.).

([3]) Voir *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XL, p. 1281.

riences, que cette production physiologique du sucre dans le foie est soumise à l'influence du système nerveux, et qu'en blessant un point particulier du quatrième ventricule, non loin de l'origine des nerfs vagues, la matière sucrée se déverse surabondamment dans le sang au point de rendre l'animal rapidement diabétique ([1]). C'est l'ensemble de ces faits qui me porta à admettre dans l'organe hépatique une nouvelle fonction restée jusqu'alors ignorée, et à laquelle je donnai le nom de *fonction glycogénique* ou *glycogénésique du foie*.

Mes observations m'avaient appris que cette fonction ne se développe qu'à un certain moment de la vie intra-utérine; mais j'avais fait remarquer qu'alors la matière sucrée ne fait pas pour cela défaut dans l'organisme en voie d'évolution. Je constatai du sucre dans les liquides allantoïdiens, amniotiques et dans l'urine, montrant que le diabète est, en quelque sorte, l'état normal chez le fœtus ([2]). Je signalai, en outre, particulièrement dans les muscles et dans les poumons, une substance pouvant donner naissance au sucre par une sorte de fermentation spéciale. J'ajoutai enfin quelques expériences relatives à l'influence de la matière sucrée sur le développement des cellules organiques. La glycogénèse me parut être dès lors, chez les animaux comme chez les végétaux, un phénomène physiologique général, accompagnant partout les manifestations de la vie ([3]).

Tels sont les résultats principaux que je fis connaître à cette époque, et qui constituent ce que j'appellerai la première période de la glycogénie animale, s'étendant de 1848

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXVIII, p. 393.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXXI, p. 659.

([3]) Voir *Leçons de Physiologie appliquée à la Médecine;* 1855.

à 1855. Les physiologistes de tous les pays répétèrent mes expériences; l'Académie de Suède, en 1857, mit au concours la question de la glycogénie. M. Schiff, alors à Berne et aujourd'hui professeur à Florence, répondit à cet appel par un volume, publié en 1859 sous ce titre : *Recherches sur la formation du sucre dans le foie, et sur l'influence du système nerveux sur la production du diabète* (¹).

II. Mais il ne suffisait pas d'avoir constaté la formation du sucre dans le foie, il fallait pénétrer plus avant dans le phénomène et chercher à saisir son mécanisme : c'est là ce que j'appelle la seconde période de la question. Elle sera marquée par l'*expérience du foie lavé* et par la découverte de la *matière glycogène,* découverte qui vint, en quelque sorte, changer la face du problème en le rattachant à une des questions les plus ardues de la Physiologie générale, celle de la nutrition intime des tissus.

Les théories de la nutrition ont toujours fait jouer au sang le rôle principal dans les mutations chimiques qui s'opèrent au sein de l'organisme vivant. Lehmann, Frerichs et Schmidt étaient certainement sous l'influence de ces idées quand, voulant expliquer la formation du sucre dans le foie, ils cherchèrent cette explication dans la modification directe des matériaux du sang qui traverse cet organe. Lehmann (²) admit que le foie accomplissait sa fonction glycogénique en dédoublant les matières albuminoïdes du sang (fibrine) en sucre et en d'autres substances azotées, qui, peut-être, entraient dans la constitution des principes azotés de la bile. Frerichs (³) pensa également que le sucre

(¹) *Untersuchung über die Zuckerbildung in der Leber und den Einflus der Nervensystems auf Erzeugung der Diabetes,* von J.-M. Schiff; Wurtzburg, 1859.

(²) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XL, p. 587.

(³) *Handwœrterbuch der Physiologie,* Wagner; t. III, Ire Partie, art. *Digestion.*

se formait dans le foie, parce que les matières azotées du sang s'y dédoublaient, en donnant naissance à de l'urée et à du sucre. Enfin Schmidt ([1]), dont le travail est antérieur à ceux de Lehmann et de Frerichs, supposa que la production du sucre dans les animaux dépendait d'une oxydation de matières grasses dans le sang. Ce sont là, on le voit, autant d'hypothèses, dont les auteurs ont pu, il est vrai, donner les formules chimiques rationnelles, mais qu'ils n'ont pas soumises à la sanction de l'expérience.

De mon côté, j'avais aussi été amené à rechercher expérimentalement le mode de formation du sucre dans le foie, mais j'arrivai à comprendre tout autrement son mécanisme ; j'ai montré, en effet, que, au lieu de chercher immédiatement *dans le sang* la substance qui précède le sucre et qui lui donne naissance, il fallait au contraire la placer dans le *tissu hépatique* lui-même. Il ne sera pas sans intérêt, je crois, de rappeler brièvement comment j'ai été conduit à cette découverte ; cela prouvera une fois de plus que, dans les phénomènes complexes de la Physiologie, le plus petit fait en apparence peut devenir l'origine de résultats féconds et imprévus quand l'esprit s'en empare et s'attache à sa poursuite. Voici dans quelles circonstances mon attention fut éveillée : je faisais des analyses du tissu du foie chez des chiens et des lapins pour connaître sa richesse en sucre dans diverses conditions d'alimentation déterminées. Je pratiquais ces analyses suivant un procédé que j'ai indiqué dans mes leçons ([2]), à l'aide de la méthode des liqueurs cuivriques titrées. Je répétais ordinairement deux ou trois fois l'analyse du même tissu hépathique, afin d'écarter, autant que possible, les causes d'erreurs imprévues et accidentelles. Or je fus frappé des discordances fréquentes et parfois considérables que je rencontrais dans les analyses

---

([1]) *Carakteristik der epidemischen Cholera, etc.*, p. 164.
([2]) *Leçons de Physiologie appliquée à la Médecine;* p. 58, 1855.

du tissu du même foie. Je crus d'abord à une richesse sucrée différente dans les diverses parties de l'organe hépatique : je vis bientôt qu'il n'en était rien. Dans cet état de choses, que me restait-il à faire? Fallait-il prendre la moyenne des analyses divergentes et la donner comme l'expression de la vérité? Évidemment non. Des écarts qui se montraient avec tant de persistance devaient avoir une raison ; je résolus de la chercher, et je multipliai mes analyses dans les conditions les plus différentes possibles. Je vis alors que ces variations avaient un sens, et que généralement les analyses que je faisais les dernières étaient plus riches que les premières. Je précisai encore davantage les conditions et je répétai mes expériences non-seulement avec les liquides cuivriques, dont la réaction sucrée est empirique, mais avec la fermentation alcoolique, qui constitue une méthode plus sûre. Je finis enfin par me convaincre que le foie, après qu'il a été extrait du corps de l'animal, continue sa fonction glycogénique et s'enrichit bien réellement et très-rapidement en matière sucrée, pendant un certain temps, après lequel la quantité reste à peu près fixe.

Ce fut là un fait bien imprévu et bien instructif; il nous montre dans toute son évidence la mobilité des propriétés vitales, en même temps qu'il nous fait sentir la délicatesse et toutes les difficultés des analyses chimiques appliquées aux liquides et aux tissus de l'organisme. Un même tissu organique analysé exactement de la même façon, mais à un quart d'heure, que dis-je? à cinq, à deux minutes de distance, n'est plus le même tissu et ne donne pas des analyses comparables. Et ce que je dis ici ne s'applique pas seulement à un cas particulier, au tissu du foie, c'est un fait général : tous les tissus, tous les liquides animaux, au dedans comme au dehors de l'organisme, nous présentent une mutation chimique, rapide et incessante. Bientôt je reviendrai sur ce sujet et j'insisterai fortement, afin de montrer que la partie de la Science qu'on désigne

aujourd'hui sous le nom de *Chimie biologique* ne pourra réellement atteindre son but qu'autant qu'elle reposera sur une base physiologique solide.

Ce n'est qu'après tous ces essais et toutes ces études préliminaires que je conçus l'idée de faire l'*expérience du foie lavé*. Puisque le foie continuait à former du sucre après son extraction du corps et après la cessation de toute circulation sanguine, il paraissait évident que la substance qui donnait naissance à la matière sucrée ne se trouvait pas dans le sang, mais bien dans le tissu hépatique lui-même. Toutefois, comme il reste toujours dans le tissu du foie, qui est très-vasculaire, une certaine quantité de sang, il fallait l'en débarrasser complétement par le lavage. Je séparai donc du corps le foie d'un chien bien nourri et sacrifié en pleine digestion; j'introduisis un tube dans le tronc de la veine-porte au moment où elle pénètre dans le sillon hépatique, et j'y adaptai le robinet de la fontaine de mon laboratoire. Sous l'influence de ce vigoureux courant d'eau, le tissu du foie fut bientôt lavé. L'eau qui sortait par les ouvertures béantes des veines sus-hépatiques était d'abord rougeâtre, mêlée de sang, contenant du sucre et de l'albumine; mais bientôt le tissu hépatique devint décoloré, l'eau était claire, limpide, et ne contenait plus ni sucre ni albumine. Au bout de dix à quinze minutes je cessai le lavage, et, en examinant aussitôt un fragment du foie lavé, je constatai que son tissu infiltré d'eau ne renfermait pas trace de sucre; le liquide qui résultait de sa décoction ne donnait aucune réduction avec les sels de cuivre dissous dans la potasse et ne fermentait pas avec la levûre de bière. J'abandonnai ensuite à lui-même le reste du foie à la température ambiante du laboratoire par un jour d'été. Après un quart d'heure, le tissu hépatique contenait déjà très-manifestement de la matière sucrée; mais, après trois quarts d'heure, il en renfermait une telle proportion, que le liquide exprimé du tissu hépatique, soumis à la coction, donna de 2 à 3 pour 100 de

sucre à l'analyse. Par plusieurs injections d'eau successives, j'enlevai le sucre formé, et ce n'est qu'après le troisième lavage que la propriété saccharifiante du tissu hépatique disparut complétement.

Telle est, dans toute sa simplicité, l'*expérience du foie lavé,* que je fis connaître à l'Académie dans sa séance du 24 septembre 1855 ([1]). J'ai dit que cette expérience a commencé une nouvelle phase dans la question de la glycogénie animale; en effet, je la considère comme la plus importante au point de vue de la théorie glycogénique. Cette expérience nous prouve trois choses : 1° que le sucre se forme dans le foie sans l'intervention directe du sang; 2° qu'il dérive d'une matière fixée dans le tissu hépatique; 3° que cette production sucrée s'opère dans le foie séparé du corps par une véritable fermentation, car le froid la ralentit ou l'arrête ; une douce chaleur l'accélère, l'ébullition l'éteint et la détruit définitivement.

C'était donc sur cette matière fixée dans le foie, donnant naissance à la fermentation sucrée, qu'il fallait maintenant concentrer toutes les recherches. Je fus d'abord entraîné, je dois le dire, en vertu des idées régnantes, à rechercher dans le tissu hépatique une substance glycoside pouvant par son dédoublement donner naissance à du sucre. Ce n'est qu'ensuite que j'ai séparé la matière que j'ai appelée *glycogène,* véritable amidon animal, que M. E. Pelouze transforma en xyloïdine sous l'influence de l'acide azotique fumant et à laquelle il assigna la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$ ([2]).

J'ai fait connaître les propriétés et les caractères de cette matière glycogène dans une seconde Communication, sur

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XLI, p. 461.

([2]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XLIV, p. 1321, séance du 29 juin 1857.

le mécanisme de la formation du sucre dans le foie, faite à l'Académie dans sa séance du 23 mars 1857 [1].

Tous les résultats nouveaux que je viens de signaler relativement à l'expérience du foie lavé et à l'isolement de la matière glycogène [2] infirmaient non-seulement les hypothèses de Lehmann, Frerichs et Schmidt, mais ils venaient, en outre, modifier profondément et corriger les interprétations des faits antérieurement observés. On savait maintenant que, pour doser exactement la quantité de sucre renfermée dans le foie d'un animal vivant, il fallait en quelque sorte saisir l'organe à sa sortie du corps sans attendre qu'il y ait eu accumulation du sucre dans son tissu. Or, comme j'avais fait des dosages de sucre dans le sang et dans le foie avant de connaître la glycogénèse *post mortem*, que j'ai découverte plus tard, il est clair, dis-je, que ces premiers dosages devaient donner des chiffres trop forts. C'est pourquoi j'ai eu bien soin de dire, en terminant mon premier Mémoire sur le foie lavé : « Tous les dosages que l'on a faits

---

(1) Dans beaucoup d'ouvrages de Physiologie et de Chimie physiologique, on attribue à Hensen en même temps qu'à moi la découverte de la matière glycogène. Voici ce qui a pu donner lieu à cette confusion ; après la publication de mon expérience sur le foie lavé, un grand nombre de physiologistes la répétèrent. Hensen, aujourd'hui professeur à Kiel, était alors étudiant à Wurzbourg; à la sollicitation du professeur Scherer, il répéta mon expérience et en confirma tous les résultats. Il vit, en outre, sans connaître mes expériences nouvelles, qu'en ajoutant de la salive et de l'infusion pancréatique au foie lavé bouilli, on y faisait apparaître le sucre (*a*), mais il n'a jamais isolé ni montré la matière glycogène. Dans la Note insérée dans les archives de Virchow, Hensen ne réclame pas la découverte ; il dit qu'il était sur la voie et qu'il y serait arrivé si je n'y étais parvenu moi-même. D'ailleurs, en supposant même que Hensen eût découvert et isolé de son côté la matière glycogène, il est très-clair que la découverte était déjà contenue implicitement dans l'expérience du foie lavé.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLIV, p. 578.

(*a*) *Ueber die Zuckerbildung der Leber : in Wurzb. Verhandl.*, Bd VII, s.. 219. — *Virchow's Archiv*, elfter Band.

» du sucre dans le foie doivent être revérifiés d'après la » connaissance de ces nouveaux faits ([1]) ».

La question glycogénique avait donc changé de face, son vrai mécanisme était connu; ce mécanisme était semblable chez les animaux et chez les végétaux. Dans les deux cas, la glycose provenait d'une matière amylacée qui la précédait, et, de même que le sucre peut se former dans un fruit ou dans un tubercule séparé de la plante, de même le sucre se formait dans le foie des animaux, après avoir été séparé du corps.

III. C'est précisément à propos de ce dernier fait que l'on vit surgir des objections d'un ordre nouveau. Certaines idées vitalistes et médicales vinrent obscurcir les expériences; mais elles séduisirent en même temps les esprits toujours naturellement enclins à rattacher l'explication des phénomènes vitaux à quelque cause surnaturelle et mystérieuse. Quoi, me disait-on, vous admettez une fonction qui continue après la mort, comme si la mort n'arrêtait pas toutes les fonctions qui s'accomplissent pendant la vie! On ne remarquait pas qu'il ne s'agit pas là d'une fonction, mais seulement d'une propriété. L'ouvrage qui, en développant ces idées, eut alors le plus de retentissement, fut celui d'un médecin physiologiste anglais, M. le Dr Pavy, de Londres ([2]). M. Pavy avait travaillé dans mon laboratoire et partagé d'abord toutes mes opinions sur la glycogénie; mais l'expérience du lavage du foie, montrant que cet organe a la propriété de faire du sucre après la mort, lui avait paru être la négation de cette propriété pendant la vie; comme si la continuation de la contractilité musculaire, de l'excitabilité nerveuse, de la faculté digestive des sucs gastriques et intestinaux, etc., après la mort,

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Siiences*, t. XLI, p. 469.

([2]) *Researches on the Nature and Treatment of Diabetes*; 1862.

pouvait être la négation de ces mêmes propriétés pendant la vie! Au lieu de voir dans l'augmentation de l'intensité glycogénique du foie séparé du corps la suractivité d'un phénomène physiologique semblable à celui qui se développe pour toutes les propriétés vitales des autres liquides ou tissus organiques, les médecins vitalistes voulurent y trouver l'intervention de la mort, puissance occulte, entité mystérieuse de théories surannées. Pour eux, le sucre était un produit pathologique, un résultat cadavérique, une action de la mort, et la vie en était l'antagoniste.

La conséquence logique de ces idées était que les végétaux aussi devaient faire le sucre sous l'empire de la mort; cependant aucun physiologiste, je pense, n'aurait osé émettre une semblable opinion. Mais, quoi qu'il en soit de la théorie, voici la conclusion qui en résulta relativement à la question qui nous occupe. Lorsque l'expérimentation m'eut révélé les faits nouveaux obtenus par le lavage du foie, j'avais fait remarquer qu'il fallait diminuer les chiffres de mes anciens dosages et réduire la quantité de sucre pendant la vie; M. Pavy alla plus loin; il dit : il faut la supprimer; *le sucre n'existe pas pendant la vie, sa formation est un phénomène cadavérique* ([1]). Au lieu d'offrir une fonction physiologique exagérée, le diabétique, pour lui et pour les médecins vitalistes, n'était plus qu'un individu que la mort avait déjà touché, en partie cadavérisé, puisqu'il se passait en lui un phénomène cadavérique.

Mais, pour soutenir cette théorie, il aurait fallu prouver deux choses : 1° qu'il n'y a pas de sucre dans le sang à l'état normal; qu'il n'y a pas non plus de sucre dans le foie chez l'homme ou chez un animal plein de vie et de santé. Or, nous le verrons, ces opinions sont insoutenables; le sucre est un élément constitutif normal du sang, aujourd'hui personne ne peut le nier. Quant au foie,

---

([1]) *Voir* Pavy, *loco citato.*

M. Pavy a prétendu, il est vrai, établir expérimentalement qu'il est dépourvu de matière sucrée chez l'animal vivant. On a protesté ([1]), et j'ai protesté moi-même contre l'exactitude de cette expérience ([2]). Cependant la critique expérimentale est aujourd'hui si peu fixée que tout récemment encore un physiologiste italien, le professeur Lussana ([3]), est venu soutenir les idées de M. Pavy et nier la fonction glycogénique du foie pendant la vie.

La nature de l'esprit humain ne change guère; il reste toujours enclin, malgré les progrès de la méthode scientifique expérimentale, à donner plus d'importance à ses conceptions qu'à l'observation simple et rigoureuse des faits. Au temps de la scolastique, la Médecine et la Physiologie discutaient avec des arguments de logique. Aujourd'hui on s'oppose des expériences, et l'on soutient le pour et le contre en s'appuyant sur une expérimentation contradictoire; mais la vraie méthode scientifique nous apprend que la contradiction expérimentale n'existe pas. Quand on la rencontre, on peut affirmer qu'elle est toujours le résultat, ou de notre ignorance, ou d'un vice de méthode ou de l'imperfection de nos moyens d'investigation. C'est ce qu'il me sera facile de démontrer dans la révision critique que je me propose de faire des expériences contradictoires et des diverses objections dont je me borne, pour le moment, à donner un aperçu général.

IV. D'autres objections, mais plus indirectes, ont encore été faites à la fonction glycogénique du foie. Après avoir découvert la matière glycogène dans le foie de l'animal adulte, je l'avais recherchée dans le fœtus dont le sang, ainsi que divers autres liquides organiques, est éga-

---

([1]) *Voir* Dalton, *Sugar formation in the Liver;* New-York, 1871.

([2]) Voir *Diabète* (*Revue scientifique*, 1873).

([3]) *Centralblatt*, n° 34, 1875. — *Journal des Sciences médicales de Venise*, 3e série, t. XXII.

lement sucré. Je trouvai en effet de la matière glycogène chez le fœtus, dans les muscles, dans les épithéliums, dans le placenta chez les rongeurs, dans les plaques de l'amnios chez les ruminants, dans le sac vitellin chez les oiseaux, etc. ([1]). Or, à cette époque de la vie, le foie ne renferme pas encore de matière glycogène, et, comme je voyais ensuite cette matière diminuer et même disparaître dans les appareils fœtaux transitoires à mesure que le moment de la naissance approchait et que le foie lui-même débutait dans la fonction glycogénique, j'en avais induit que, chez les fœtus, la matière glycogène semble être une condition de développement de certains tissus, et que la fonction glycogénique est alors diffuse au lieu d'être localisée dans le foie, comme cela se voit chez l'animal adulte. J'avais corroboré ces vues par d'autres observations faites sur des animaux inférieurs, sur certains mollusques, sur des larves d'insecte, chez lesquels la matière glycogène se rencontre en très-grande quantité à l'état de diffusion dans les tissus, au lieu d'être concentrée dans un point spécial du corps ([2]). Plus tard on trouva et je trouvai moi-même que la matière glycogène que j'avais constatée dans les muscles du fœtus peut aussi exister dans les muscles de l'adulte. De tous ces faits on inféra que la fonction glycogénique n'est pas limitée au foie, mais qu'elle appartient à beaucoup de tissus, sinon à tous; qu'il fallait, en un mot, admettre une *glycogénie générale* au lieu d'une simple *glycogénie hépatique*.

C'est ainsi que la confusion s'est introduite dans la question de la fonction glycogénique des animaux, question qui est devenue aujourd'hui un véritable chaos, sur le-

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XLVIII; 1859.

([2]) *Comptes rendus de la Société de Biologie*, 3e série, t. I, p. 53, mai 1859.

quel les Traités généraux de Physiologie chercheraient en vain à répandre une lumière conciliatrice. On a confondu l'explication du phénomène physiologique avec sa localisation, et l'on a cru que la propriété glycogénique du foie devait exclure celle d'autres organes ou réciproquement, comme si la propriété amylogène ou glycogène des tubercules ou des racines des végétaux devait être en contradiction avec la formation de l'amidon ou de la glycose dans d'autres parties de la plante. Il est vrai qu'on est habitué à trouver les fonctions plus spécialisées dans les animaux que dans les végétaux; cela se voit, en effet, pour les fonctions de la vie de relation; mais, dans les fonctions de la nutrition, les propriétés sont beaucoup plus généralisées, et, dans les animaux comme dans les végétaux, elles sont, en réalité, l'apanage de tous les éléments organiques.

Toutefois, de cette confusion apparente des idées nous devons dégager une conclusion très-claire : on peut discuter encore sur la question secondaire de la localisation de la propriété glycogénique chez les animaux à l'état embryonnaire et à l'état adulte, ainsi que sur le rôle final de la matière glycogène dans l'organisme. Nous verrons plus tard ce qu'il faut en penser ; mais on ne discute plus la propriété glycogénésique en elle-même. La formation des matières amylacées et sucrées par les animaux est un fait acquis à la Science. On voit le glycogène se former dans les cellules animales aussi clairement que l'amidon dans les cellules végétales ; on extrait cette matière glycogène, on en constate la composition chimique, ainsi que tous ses autres caractères, qui sont les mêmes que ceux de l'amidon végétal. Ce sont donc là des formations communes aux animaux et aux végétaux, et, sous ce rapport, il faut reconnaître entre les deux règnes un caractère d'unité vitale et fonctionnelle.

C'est ce point de départ qui, bien établi, doit servir

aujourd'hui de base à tous les travaux relatifs à la fonction glycogénique des animaux. Depuis vingt-sept ans, cette question a été, dans tous les pays, l'objet de recherches innombrables, qui ne tarissent pas. Chaque année, on voit paraître, en Physiologie, des Mémoires importants sur la glycogénie en général, et en particulier sur les procédés de genèse des matières amylacées ou saccharoïdes, qui se lient d'une manière si étroite aux phénomènes intimes de la nutrition, mais qui sont encore entourés d'une grande obscurité, dans les plantes comme dans les animaux.

Le temps me paraît venu d'aborder la solution de cette grande question de Physiologie générale, et c'est afin de saisir, d'une manière plus nette, la nature de ce problème que nous voulons rappeler, en les résumant dans leur démonstration la plus simple et la plus rigoureuse, les principales expériences sur lesquelles sont fondées les preuves de la glycogénie animale.

J'ai dit qu'il faut aujourd'hui établir en Physiologie une discipline méthodique et une bonne critique expérimentale. Dans toutes les sciences, les faits bien observés restent immuables; mais, quand la Science est aussi complexe et aussi peu avancée que la Physiologie, les théories se modifient et doivent se modifier, à mesure que nous acquérons des faits nouveaux et que nous nous instruisons davantage. Nous ne procédons pas systématiquement, et notre critique expérimentale ne saurait avoir ici pour objet de défendre ou de combattre un système ou des vues *a priori* quelconques; nous chercherons, au contraire, à faire dégager la théorie, successivement et comme d'elle-même, de l'interprétation des faits. Le savant est le secrétaire de la nature; ce n'est pas lui qui dicte les lois des phénomènes, il doit se borner à les étudier, à les inscrire en cherchant à les comprendre de son mieux.

Tels sont les principes qui nous guideront dans l'étude

critique que nous allons entreprendre. J'ai pensé qu'il était utile, pour éclairer le plan que nous suivrons, de le faire précéder de l'aperçu général qu'on vient d'entendre. Maintenant je vais reprendre à part chaque question spéciale, telle que la formation du sucre dans le sang, la formation de la matière glycogène dans le foie et dans les autres régions de l'économie, etc., afin de fixer rigoureusement, pour chacun de ces phénomènes, les conditions organiques qui sont, en Physiologie, la base nécessaire de toute critique expérimentale. Dans mon prochain travail, j'examinerai la question de la formation du sucre dans le sang.

SUR LA RECHERCHE ET LE DOSAGE DE L'ARSENIC DANS LES MATIÈRES ANIMALES;

Par M. Arm. GAUTIER,
Professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris.

On sait que les nombreuses méthodes proposées pour rechercher l'arsenic dans les organes des individus que l'on soupçonne avoir été victimes d'empoisonnement, tout en permettant de séparer nettement des matières animales et de reconnaître avec certitude ce métalloïde, ne sont pas suffisantes pour l'extraire tout entier des tissus et pour le doser. Presque tous les moyens qui servent à détruire la substance organique occasionnent en effet des pertes d'arsenic, et, d'après plusieurs auteurs, l'appareil de Marsh lui-même, fonctionnant dans les conditions les plus normales, ne permettrait pas de recueillir l'arsenic tout entier, une partie de ce métalloïde se transformant en hydrure solide ou se déposant, à l'état métalloïdique, dans le flacon à dégagement d'hydrogène. La méthode de Marsh n'en reste pas moins suffisante en toxicologie. Mais il n'en est plus

de même lorsqu'il s'agit d'aborder certains problèmes délicats de physiologie. De cet ordre est la question posée par un médecin distingué d'un hôpital de Moscou, de déterminer le mécanisme de la paralysie et de l'atrophie musculaires arsénicales et de rechercher dans quels organes se localise l'arsenic dans ces empoisonnements aigus ou chroniques. C'est ainsi que j'ai été conduit à essayer de doser ce métalloïde dans les tissus. La comparaison que j'avais faite au début de ce travail des procédés classiques proposés pour la recherche toxicologique de l'arsenic m'avait permis de me rendre compte de leur infidélité quand il s'agit de déterminer la *quantité* de poison qui s'accumule dans chaque organe. Peu à peu et par exclusion je me suis définitivement arrêté à une méthode qui résout ce problème délicat. Ces recherches, utilisées déjà par M. Scolosuboff pour démontrer la localisation de l'arsenic dans les centres nerveux [1], ont aussi trouvé d'heureuses applications en toxicologie.

§ I. — *Méthode d'extraction de la totalité de l'arsenic contenu dans les substances organiques.*

Le moyen que je propose pour détruire la substance animale et en isoler l'arsenic diffère peu, en apparence, de celui qui a déjà été employé par Thenard père, et recommandé par Orfila en 1839. Il consiste à faire réagir sur les tissus non plus l'acide nitrique seul, comme faisaient les auteurs que je viens de citer, ou même l'acide nitrique mêlé de quelques gouttes d'acide sulfurique, ainsi que faisait Filhol, mais à les traiter successivement par l'acide nitrique, l'acide sulfurique et enfin l'acide nitrique. Cette méthode a cet avantage sur les précédentes qu'elle évite les

(1) Voir les *Archives de Physiologie normale et pathologique* de Vulpian, année 1875; et *Gazette médicale*, 4e série, t. IV, p. 383.

causes de pertes d'arsenic que nous discuterons plus loin, et qu'elle permet d'extraire des tissus la totalité de l'arsenic qu'ils contiennent ou qu'on y introduit artificiellement.

Voici comment je procède : 100 grammes de muscles, de foie ou de cerveau sont coupés en morceaux et introduits, à l'état frais, dans une capsule de porcelaine de 500 à 600 centimètres cubes de capacité, avec 30 grammes d'acide nitrique pur. Le tout est placé sur un feu modéré. La matière animale se liquéfie peu à peu [1] sans produire de mousse bien abondante. Lorsque le contenu de la capsule a pris une teinte jaune orangé, qu'il est devenu un peu visqueux et tend à s'attacher aux parois et à se carboniser, on doit éteindre le feu, sinon, dans presque tous les cas, une vive attaque aurait bientôt lieu, qui carboniserait le tout, quelquefois avec déflagration, et ferait perdre une partie de l'arsenic. La liqueur s'étant un peu refroidie, on l'additionne de 6 grammes d'acide sulfurique pur, et l'on chauffe de nouveau, en retirant du feu chaque fois que l'attaque devient trop vive. On chauffe ainsi jusqu'à ce que la matière devienne brun noirâtre et commence à se résoudre en grumeaux pâteux qui tendent à s'attacher au fond du vase. On fait alors tomber lentement sur la masse brune, échauffée jusqu'au degré où l'acide sulfurique qui l'imprègne commence à émettre quelques vapeurs, 10 à 15 grammes d'acide nitrique, goutte à goutte, au moyen d'une baguette de verre. La matière se reliquéfie, d'abondantes vapeurs nitreuses se dégagent, et, quand tout l'acide nitrique a été introduit, on chauffe jusqu'à ce que la masse se carbonise en commençant à donner des vapeurs d'acide sulfurique. Cela fait, la matière charbonneuse obtenue est pulvérisée, ou même reprise et épuisée dans la capsule

---

[1] Certains organes très-gras, tels que le foie stéatosé, ne s'attaquent que difficilement; on doit, dans ces cas, renouveler la dose d'acide nitrique.

même par de l'eau bouillante [1]. En général, la liqueur filtrée est de couleur madère et ne contient pas de composés nitrés décelables par le sulfate ferreux sulfurique. A ce liquide chaud, on ajoute quelques gouttes de bisulfite de soude, jusqu'à ce qu'il émette l'odeur d'acide sulfureux, et on le traite par l'hydrogène sulfuré. Après que ce gaz est passé six à sept heures dans la liqueur maintenue à 70 degrés environ, on abandonne le tout pendant vingt-quatre heures. On recueille le lendemain sur un filtre le sulfure impur qui s'est déposé [2], on le lave à l'eau sulfhydrique, enfin on fait digérer, à 38 ou 40 degrés, le filtre chargé de soufre et de sulfure d'arsenic dans de l'ammoniaque tiède mêlée de 10 à 15 fois son volume d'eau. On filtre cette liqueur, on lave la partie insoluble avec de l'eau ammoniacale, on évapore, on reprend avec soin le résidu par de l'acide nitrique d'abord ordinaire et pur, puis fumant et mélangé de quelques gouttes d'acide sulfurique, on chauffe enfin jusqu'à ce que ce dernier acide commence à se volatiliser, on laisse refroidir, on étend d'un peu d'eau, et l'on verse dans l'appareil de Marsh.

J'ai tenu à donner ces détails relatifs à la redissolution du sulfure d'arsenic et à sa transformation en acide arsénique, non qu'ils soient propres à ma méthode, mais parce qu'ils sont souvent incorrectement ou incomplétement exposés.

Je reviens à l'attaque, par l'acide nitrique, de la substance suspecte. Sous cette influence, la matière animale

---

[1] Quelquefois une partie de la matière adhérente aux portions supérieures des parois de la capsule est mal attaquée ; on pourra, dans ce cas, après avoir séparé le gros de la substance carbonisée, reprendre par un peu d'acide nitrique additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique ces matières jaunes adhérentes et les carboniser à leur tour.

[2] La liqueur se trouble souvent encore après filtration, grâce sans doute au soufre de l'hydrogène sulfuré qui s'oxyde ; mais je me suis plusieurs fois assuré que la quantité d'arsenic qui peut se trouver dans ce nouveau dépôt est *absolument insignifiante*.

s'oxyde, d'abord lentement, grâce à la dilution de l'acide par l'eau des tissus, puis plus vivement. Mais, durant cette première phase, les chlorures contenus dans les matières organiques sont, pour la plus grande partie du moins, détruits par l'excès d'acide nitrique, et l'eau régale formée, extrêmement pauvre en acide chlorhydrique, permet de chasser le chlore sans qu'une trace d'arsenic puisse s'échapper en présence de la masse relativement grande d'acide nitrique. Je m'en suis directement assuré par un dosage : $0^{gr},005$ d'acide arsénieux ont été dissous dans 30 grammes d'acide nitrique étendu de leur poids d'eau. A la liqueur, on a ajouté $0^{gr},5$ de chlorure de sodium, puis on a évaporé à sec; le produit, repris par l'acide nitrique fumant, ensuite par l'acide sulfurique, chauffé jusqu'à émettre des vapeurs, a été introduit dans l'appareil de Marsh. L'anneau arsénical a pesé $0^{gr},00367$ au lieu de $0^{gr},00378$, qui est le nombre théorique [1].

Lorsque, dans la seconde phase de la destruction de la matière organique par notre procédé, on ajoute de l'acide sulfurique au résidu nitrique visqueux, c'est en réalité par de l'acide nitrique avec excès d'acide sulfurique que les matières sont attaquées. Aussi l'oxydation devient-elle très-puissante, et peu à peu la carbonisation partielle se fait sans qu'il y ait jamais déflagration ou destruction très-vive, ainsi que l'avait déjà remarqué Filhol. Dans ces conditions et en l'absence des chlorures qui ont été, au début, entièrement décomposés par l'acide nitrique, aucune trace d'arsenic ne peut se volatiliser.

---

(1) Nous verrons du reste plus loin que l'arsenic ne paraît pas se volatiliser sensiblement quand on évapore ses solutions dans l'eau régale. M. Béchamp remarque aussi, dans son Mémoire (*Montpellier médical*, t. VI, p. 131) dont nous parlerons au § II, que, quand on dissout une matière animale arsénicale dans de l'eau régale contenant 2 volumes d'acide nitrique pour 3 volumes d'acide chlorhydrique, on ne retrouve pas, en général, d'arsenic dans les trois premiers cinquièmes du produit distillé.

Enfin, pour éviter la réduction de l'acide sulfurique par les matières charbonneuses, pour assurer aussi la destruction plus complète de la substance organique arsénicale et réduire la masse en une faible quantité d'un charbon poreux, léger et facile à laver, nous ajoutons finalement de l'acide nitrique goutte à goutte qui, à cette température assez élevée, contribue à l'attaque de plus en plus profonde des matières animales, sans que l'acide sulfurique chaud puisse être réduit et sans que le sulfure d'arsenic tende à se former en présence de l'acide nitrique et des corps nitrés du charbon.

Après que, par des traitements à l'eau bouillante, on a retiré du résidu laissé par la destruction de la matière organique tout l'acide arsénique qu'il contient, le charbon pulvérisé, épuisé parfaitement à l'eau, ne contient plus de matières arsénicales.

Je m'en suis assuré de deux façons :

1° J'ai traité le charbon provenant d'une expérience qui m'avait donné un anneau arsénical pesant $0^{gr},0047$ par la méthode de M. Devergie (calcination avec un peu de chaux et un excès de nitrate de chaux, etc.). Les liqueurs claires, versées dans l'appareil de Marsh, n'ont permis de recueillir qu'une trace à peine visible d'arsenic, d'un poids certainement très-inférieur à $\frac{1}{4}$ de décimilligramme, si j'en juge par comparaison avec des anneaux pesés [1].

2° J'ai dosé l'arsenic, retiré par ma méthode, de 100 grammes de muscles de bœuf que j'avais desséchés, après addition de $0^{gr},005$ d'acide arsénieux en solution.

---

(1) Lorsque, par l'emploi successif des acides azotique et sulfurique on a détruit une portion notable des matières animales, et oxydé particulièrement les éléments les plus combustibles, il reste un faible poids de charbon pauvre en hydrogène (3 à 4 grammes pour 100 grammes de muscles frais). La méthode de calcination avec les nitrates perd alors quelques-uns de ses inconvénients principaux, et peut servir à retrouver des traces d'arsenic.

L'anneau arsénical retiré des eaux de lavages du charbon a pesé $0^{gr},00365$, au lieu de $0^{gr},00378$, que demanderait la théorie. Une trace à peine d'arsenic avait donc été volatilisée ou pouvait rester dans le charbon lavé.

En somme, mon procédé d'extraction de l'arsenic des matières animales a de grandes analogies avec les deux méthodes d'Orfila et de Flandin et Danger. Il en diffère seulement en ce qu'il tourne pour ainsi dire toutes les causes d'erreur, dont les trois principales sont : la volatilisation de l'arsenic à l'état de chlorure; sa transformation en sulfure, difficile à redissoudre même par des lavages à l'eau régale [1]; enfin l'attaque très-incomplète de la matière organique que l'on ne peut ensuite priver, par l'eau bouillante, des composés arsénicaux qu'elle enveloppe. Aussi, tandis que, d'après Flandin et Danger, le traitement des matières suspectes par l'acide nitrique seul ferait disparaître les $\frac{8}{10}$ de l'arsenic total, et, d'après Malagutti et Sarzeaud, les $\frac{2}{5}$ seulement, dans les dosages que j'ai faits pour m'assurer de la valeur de la méthode que je propose, j'ai retrouvé, comme on va le voir, la totalité de l'arsenic.

Il me sera facile de montrer d'abord qu'à sa grande rapidité ma manière de procéder joint l'avantage, si précieux en toxicologie, de donner des résultats d'une sensibilité extrême. Un boule-dogue de 12 kilogrammes ayant reçu, pendant vingt-neuf jours, avec ses aliments, des doses d'acide arsénieux [2] régulièrement croissantes de $0^{gr},01$

---

(1) Lassaigne avait proposé de traiter les matières animales où l'on soupçonne la présence de l'arsenic d'abord par de l'acide sulfurique, ensuite par de l'acide nitrique. En agissant ainsi, en sens inverse de ce que je fais, on voit qu'on doit volatiliser une partie de l'arsenic dans la première phase de l'attaque.

(2) Toujours dans ces expériences l'acide arsénieux a été donné aux animaux sous forme d'arsénite de soude titré mélangé à leurs aliments. Un chien supporte très-bien 5 à 10 centigrammes de ce sel par jour, sans vomissements, et souvent sans diarrhée.

à $0^{gr},10$ dans les vingt-quatre heures, fut laissé deux jours au repos, puis sacrifié. On prit alors 20 grammes de son cerveau; l'arsenic y fut recherché par la méthode précédemment décrite. On obtint, avec l'appareil de Marsh, un très-bel anneau de ce métalloïde pesant $0^{gr},00171$. Une quantité 20 fois moindre de substance cérébrale aurait certainement suffi pour donner un anneau notable. Un poids égal de ce même cerveau, traité par la méthode de Malagutti et Sarzeaud, modifiée par M. Béchamp, donna un anneau bien visible, mais indosable.

Un lapin de 2 kilogrammes environ fut nourri quinze jours avec ses aliments habituels, auxquels on ajouta des doses quotidiennes d'acide arsénieux régulièrement croissantes depuis $0^{gr},005$ jusqu'à $0^{gr},050$. Il mourut le seizième jour. On prit $2^{gr},1$ de sa moelle épinière qui, traités par ma méthode, donnèrent un bel anneau miroitant d'arsenic, opaque sur plus d'un centimètre.

L'arsenic pouvant exister dans les matières animales peut, en suivant le procédé ci-dessus décrit, être entièrement extrait et dosé.

A 100 grammes de muscles frais bien hachés, j'ai ajouté 10 centimètres cubes d'une solution d'acide arsénieux titrée contenant $0^{gr},005$ de As^2O^3. Le tout a été bien mêlé dans une capsule et desséché deux heures à 100 degrés. J'ai repris ensuite successivement le résidu par l'acide nitrique, l'acide sulfurique et l'acide nitrique, comme je l'ai indiqué plus haut, et recueilli, au moyen de l'appareil de Marsh, un anneau d'arsenic qui pesait $0^{gr},0037$ au lieu de $0^{gr},00379$, que demande la théorie [1].

100 grammes de sang de bœuf reçurent $0^{gr},0025$ d'acide arsénieux titré. Le tout fut évaporé à sec, et traité

---

[1] On verra plus loin (§ III) comment on doit procéder pour obtenir à l'état d'anneau tout l'arsenic de l'acide arsénique que l'on verse dans l'appareil de Marsh.

comme ci-dessus. L'anneau arsénical pesait $0^{gr},00178$ au lieu de $0^{gr},00188$, qui est le poids théorique.

On voit donc que la méthode que nous proposons permet d'isoler *tout* l'arsenic. De plus, elle est rapide et commode [1]; elle exclut l'usage de l'acide chlorhydrique, aujourd'hui si souvent arsénical, et n'emploie que de *faibles quantités* d'acides nitrique et sulfurique, faciles à obtenir à l'état de pureté. Cette méthode doit donc être préférée à celles qui ont été proposées jusqu'à ce jour. Je pense toutefois qu'il ne sera pas inutile, pour bien établir cette dernière proposition, de revenir ici, en quelques lignes seulement, sur les divers procédés de recherche toxicologique de l'arsenic, en choisissant seulement ceux qui sont le plus souvent appliqués aujourd'hui, pour indiquer sommairement les causes d'erreur qu'ils comportent, et donner les raisons théoriques ou les observations personnelles qui me les ont fait successivement rejeter.

§ II. — *Critique sommaire des méthodes usuelles pour la recherche toxicologique de l'arsenic.*

(*a*). *Méthode de Woehler et Siebold.* — On sait qu'elle consiste à détruire partiellement les matières suspectes en les traitant d'abord par de l'acide nitrique, à saturer ensuite par de la potasse, évaporer, mélanger la masse avec du nitre, et projeter le tout, par petites portions, dans un creuset chauffé au rouge naissant. On attaque alors la masse saline par de l'acide sulfurique, etc.

Ce procédé de destruction des matières organiques doit

---

(1) On peut, quand il ne s'agit pas d'un dosage, après avoir repris par l'eau bouillante le résidu charbonneux, évaporer cette solution, chauffer la partie sèche dans une petite capsule avec un peu de nitrate de potasse, reprendre par l'acide sulfurique, chasser les vapeurs nitreuses, étendre d'eau et verser dans l'appareil de Marsh. Une opération ainsi conduite peut se terminer en trois heures.

être entièrement abandonné. Les chlorures que peut contenir le nitre employé, et surtout ceux de la matière animale, occasionnent une volatilisation sensible de chlorure d'arsenic. La vive déflagration, le départ de la vapeur d'eau formée, et le temps appréciable qui est nécessaire à chaque addition du mélange oxydant pour brûler entièrement le charbon et les autres matériaux combustibles qui tendent à réduire par points les composés oxygénés de l'arsenic sont autant de causes nouvelles de perte de ce métalloïde ([1]). Aussi, d'après Malagutti et Sarzeaud ([2]), ce procédé est-il celui qui donne les plus mauvais résultats. D'après ces auteurs, les $\frac{3}{5}$ de l'arsenic sont perdus, et je puis ajouter que je suis arrivé à peu près aux mêmes conclusions.

(*b*). *Méthode de Danger et Flandin.* — La méthode primitive de ces auteurs a été peu à peu perfectionnée. Voici à quel mode opératoire ils se sont définitivement arrêtés. Ils carbonisent, dans une cornue munie d'un récipient, la matière suspecte mêlée du cinquième de son poids d'acide sulfurique pur. Ils reprennent le résidu par un peu d'acide nitrique, puis par de l'eau bouillante. Ils réunissent les eaux de lavage à la partie distillée, évaporent le tout, chauffent pour chasser les vapeurs nitreuses, reprennent par l'eau et versent dans l'appareil de Marsh.

Par ce procédé, la carbonisation en vase clos, nécessaire pour obvier à la perte du chlorure d'arsenic, constitue une opération difficile à conduire à cause des boursouflements de la masse et de la fragilité de la cornue. De plus, il paraît se faire toujours, dans cette opération, par suite de la réduction totale d'une partie de l'acide sulfurique, une petite

---

([1]) On sait de plus que les arsénites alcalins, lorsqu'on les chauffe, surtout en présence de la vapeur d'eau, perdent *la moitié* de leur arsenic sous forme d'hydrogène arsénié et donnent des arséniates.

([2]) *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XXIII, p. 27 et 296. *Voir* plus loin les résultats comparatifs.

quantité de sulfure d'arsenic intimement mélangée à une masse notable de matière organique que l'acide nitrique ne dissout que difficilement; enfin, et surtout, la matière animale imparfaitement détruite retient obstinément une partie de l'arsenic. Ces diverses causes d'erreur entraînent une perte que les auteurs eux-mêmes évaluent à $\frac{1}{10}$ de la quantité totale de ce métalloïde et qui, d'après Malagutti et Sarzeaud, serait des $\frac{2}{3}$ quand on opère à l'air, et de $\frac{1}{2}$ quand on fait l'attaque en vase clos.

(c). *Méthode d'Orfila. Modification de Filhol.* — Orfila proposait, dès 1839, de carboniser entièrement la matière organique avec 3 fois son poids d'acide nitrique ([1]). Quoi qu'en dise son auteur, cette méthode, que j'ai bien souvent tenté d'appliquer, présente le grave inconvénient de la décomposition subite avec carbonisation et quelquefois inflammation des produits nitrés qui se forment d'abord. M. Filhol ([2]) a très-heureusement remédié à cet inconvénient en ajoutant à l'acide nitrique employé quelques gouttes d'acide sulfurique (15 à 20 gouttes pour 100 grammes). En attaquant la matière suspecte, supposée sèche, par son poids de ce mélange, cet auteur évite le plus souvent la déflagration; mais son procédé *ne détruit lui-même que très-imparfaitement les matières organiques.* Si l'on chauffe jusqu'à carbonisation complète, l'acide nitrique est entièrement chassé, et le charbon peut réduire une certaine proportion de l'acide arsénique; il peut se former alors de l'acide arsénieux que les vapeurs entraînent, et même du sulfure d'arsenic. Quoi qu'il en soit, ce procédé, qui se rapproche beaucoup du mien, n'en reste pas moins fort commode et bien suffisant quand il ne s'agit pas de recueillir et de doser l'arsenic total.

([1]) *Voir* son *Traité de Toxicologie,* Paris, 1852, t. I, p. 494.
([2]) Thèses de la Faculté des Sciences de Paris, 1848.

(*d*). *Méthode de Jacquelain* [1]. — Les matières suspectes sont broyées avec de l'eau, ou mieux avec du sable quartzeux lavé, et traitées par un courant de chlore jusqu'à ce qu'elles deviennent entièrement blanches. La liqueur est alors filtrée et le sulfure d'arsenic est précipité par un courant d'hydrogène sulfuré, etc.

Ce procédé donne de bons résultats, mais il est d'une application peu commode. Il oblige, pour attaquer la matière animale et produire le courant de chlore, à n'employer que de l'acide chlorhydrique ou sulfurique et du peroxyde de manganèse exempts d'arsenic, conditions souvent difficiles à réaliser, aujourd'hui surtout. La désorganisation par le chlore des matières grasses, du foie stéatosé, du gras de cadavre, etc. est fort lente et les lavages de la pulpe blanche obtenue sont difficiles. D'après des essais approximatifs que j'ai faits, il m'a paru que l'on perdait, en suivant ce procédé, le tiers environ de la quantité d'arsenic existant dans les matières suspectes.

(*e*). *Méthode de MM. Malagutti et Sarzeaud* [2]. *Modification de M. Béchamp* [3]. Malagutti et Sarzeaud traitent les matières animales par leur poids d'une eau régale formée de 3 volumes d'acide chlorhydrique pour 1 volume d'acide nitrique. Ils soumettent ensuite ce mélange à la distillation presque à sec et reçoivent les vapeurs dans l'eau. Ils rincent alors avec de l'eau le contenu de la cornue, mêlent toutes les liqueurs et redistillent de nouveau le tout. En agissant ainsi, l'arsenic passe en totalité, pensent-ils, à l'état de chlorure d'arsenic que l'on retrouve dans le *distillatum* et qu'on précipite par un courant d'hydrogène sulfuré.

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 1843, t. XVI, p. 28.

[2] *Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XXIII, p. 27 et 296.

[3] *Montpellier médical*, 1861, t. VI, p. 126.

Ayant reconnu que cette méthode donnait lieu à des pertes sensibles, M. Béchamp l'a modifiée comme il suit. La matière suspecte est chauffée avec les $\frac{2}{3}$ de son poids d'une eau régale formée de 2 volumes d'acide nitrique pour 3 volumes d'acide chlorhydrique. Ce mélange est distillé et les vapeurs recueillies avec soin. Le résidu est épuisé par l'eau et la partie distillée est jointe à ces eaux de lavage. Le tout est versé dans une cornue avec 50 grammes de sel marin fondu. Après que les $\frac{3}{5}$ ont été redistillés, on ajoute dans la cornue 40 à 50 grammes d'acide chlorhydrique et peu à peu, par le tube de sûreté, 70 à 80 grammes d'acide sulfurique. D'après M. Béchamp, tout l'arsenic est alors entraîné dans le *distillatum* à l'état de chlorure. Cette deuxième phase de l'opération n'est, on le voit, qu'une légère variante du procédé de Schneider et de Fyfe ([1]).

J'ai souvent suivi cette méthode, soit à propos de recherches légales, soit pour me rendre simplement compte des causes d'erreur qu'elle comporte, et la comparer à celle que j'ai définitivement adoptée. Elle présente de graves inconvénients : elle est longue et pénible à appliquer; elle oblige à se servir de quantités relativement considérables d'acides chlorhydrique et sulfurique; mais surtout, et dans aucun cas, elle ne permet de recueillir la quantité totale de l'arsenic.

Les causes de ces pertes sont diverses :

1° Lorsque, dans la première phase de l'opération, on traite les matières suspectes par de l'eau régale, l'arsenic ne passe pas seulement à l'état de chlorure, mais aussi à l'état d'acide arsénique. On reprend, il est vrai, par l'eau le résidu de la distillation et l'on redistille les liqueurs; mais la matière animale huileuse qui reste dans la cornue,

---

([1]) *Journ. f. pr. Chem.*, t. LV, p. 103.

et que l'on essaye d'épuiser ainsi, est encore riche en arsenic retenu, malgré les lavages, par les corps que l'eau régale ne détruit pas. Dans une opération de contrôle, ayant mêlé $0^{gr},006$ d'acide arsénieux à 100 grammes de foie, évaporé le tout à sec en présence de l'eau régale, et lavé avec soin le résidu à l'eau, j'en ai encore extrait, en le reprenant par mon procédé, un anneau arsénical bien miroitant et non transparent sur plus de $\frac{1}{2}$ centimètre de long.

2° Dans la seconde phase, lorsqu'on redistille toutes les liqueurs et qu'à la fin de l'opération on dégage même dans la cornue de l'acide chlorhydrique naissant, grâce au sel marin et à l'acide sulfurique ajoutés, une partie notable de l'acide arsénique, provenant de l'action de l'eau régale, ne passe pas à l'état de chlorure, et reste dans la cornue comme je m'en suis assuré directement.

J'ai fait de plus l'expérience suivante, qui montre bien la difficile transformation de l'acide arsénique en chlorure volatil : $0^{gr},005$ d'acide arsénieux pur furent dissous dans 150 grammes d'une eau régale formée de 1 volume d'acide nitrique pour 3 volumes d'acide chlorhydrique. Le tout fut mis à bouillir et desséché dans une capsule; au résidu, on ajouta 40 grammes d'acide chlorhydrique fumant, et l'on évapora de nouveau. La poudre blanche, tapissant le fond du vase, fut reprise par de l'eau légèrement ammoniacale, et la solution additionnée de sulfate de magnésie fut mêlé de sel ammoniac et d'ammoniaque. On obtint ainsi un précipité d'arséniate ammonio-magnésien qu'on sécha vingt-quatre heures à 100 degrés et qu'on dosa. Il pesait $0^{gr},0090$, ce qui correspond, transformé par le calcul en acide arsénieux, à $0^{gr},00469$ au lieu de $0^{gr},005$ qui avaient été pris. C'est donc à peine si $0^{gr},0003$ d'acide arsénieux avaient été volatilisés à l'état de chlorure d'arsenic dans ces conditions, en apparence éminemment propres à le produire [1]. On

---

[1] Je donne ce résultat d'une expérience que j'ai faite avec soin sans

s'explique donc ainsi que la méthode de MM. Malagutti et Sarzeaud, même heureusement modifiée par M. Béchamp, soit encore très-imparfaite.

Du reste, en comparant la valeur des divers procédés connus avant eux, MM. Malagutti et Sarzeaud sont arrivés aux résultats suivants : 200 grammes de foie ayant été mêlés de 0gr,020 d'acide arsénieux, furent traités par des méthodes diverses. Ces auteurs trouvèrent :

	Poids de l'anneau.	Perte.
Par la déflagration avec le nitre................	0gr,0060	$\frac{3}{5}$
Par la destruction au moyen de l'acide nitrique..	0gr,00860	$\frac{2}{5}$
Par carbonisation avec l'acide sulfurique........	0gr,00775	$\frac{1}{2}$
Par l'eau régale et la distillation...............	0gr,01050	$\frac{1}{3}$

L'anneau arsénical théorique aurait dû peser 0gr,01515.

Le tiers du poids de l'arsenic a donc été perdu par la méthode que nous discutons ici.

Quant au procédé de M. Béchamp, il est évidemment plus sûr. On peut regretter toutefois que dans son Mémoire l'auteur n'ait pas donné de dosages ; mais, dans le long travail de comparaison que j'ai fait de ces diverses méthodes, j'ai pu m'assurer des longueurs et des difficultés de celle de M. Béchamp, surtout quand les substances suspectes sont riches en corps gras (ce qui est bien souvent le cas). Elle comporte d'ailleurs la perte certaine d'une quantité très-appréciable d'arsenic. J'ai dit plus haut les expériences directes que j'avais faites pour m'expliquer

---

que je puisse m'expliquer comment des doses plus notables de chlorure d'arsenic se volatilisent quand on suit la méthode de MM. Malagutti et Sarzeaud, ou même celle de M. Béchamp. D'ailleurs, Dupasquier (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XX, p. 794) avait observé déjà que, par l'acide chlorhydrique, aidé de la chaleur, on ne parvient pas à priver l'acide sulfurique d'arsenic, ce qui semble bien montrer que le chlorure d'arsenic ne se forme pas en quantité notable dans ces conditions.

le mécanisme de cette perte; mais j'ai fait aussi avec cette méthode et la mienne des essais comparatifs de recherche d'arsenic dans les organes des animaux empoisonnés.

100 grammes du foie d'un chien qui prenait depuis un mois avec ses aliments des doses d'acide arsénieux, qui ont successivement augmenté de $0^{gr},004$ à $0^{gr},080$ par jour, ont été traités par les deux méthodes qu'il s'agissait de comparer. J'ai obtenu des anneaux arsénicaux qui ont pesé :

Anneau par la méthode de M. Béchamp....	$0^{gr},0020$
Id. par ma méthode..................	$0^{gr},0053$

Avec 100 grammes de muscles du même animal traités comparativement, j'ai obtenu :

Anneau par la méthode de M. Béchamp.........	*Indosable.*
Id. par ma méthode.....................	$0^{gr},00027$

(*f*). *Méthode de Frésénius et von Babo* (1). Cette méthode, employée déjà par Duflos et par Millon, est recommandée par Frésénius comme ayant toujours donné les meilleurs résultats. Elle présente, en effet, cet avantage de s'appliquer à la recherche de la plupart des poisons métalliques. Elle consiste à détruire la matière organique par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse qu'on y projette par petites quantités.

De quelque façon que l'on opère, les matières grasses, les tissus cellulaires, élastique, le ligneux, etc., ne sont que très-imparfaitement attaqués. La masse imprégnée de parties grasses et des produits chlorés ne peut qu'être incomplétement lavée et retient toujours une certaine quantité d'arsenic.

D'un autre côté, il se volatilise certainement du chlo-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLIX, p. 308, et dans FRÉSÉNIUS, *Traité d'analyse chimique qualitative* (Paris, 1871), p. 377.

rure d'arsenic dans cette opération. Frésénius [1], ayant mélangé 10 grammes d'arséniate de soude avec 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et 200 d'eau, ne trouva pas d'arsenic, il est vrai, dans les 50 premiers centimètres cubes qui distillèrent. Mais observons dans le procédé que nous critiquons ici : 1° que l'acide chlorhydrique est employé presque toujours concentré, condition favorable à la formation et à la volatilisation du chlorure d'arsenic; 2° que la réaction de cet acide sur le chlorate de potasse a lieu suivant l'équation

$$4KClO^3 + 12HCl = 4KCl + 3ClO^2 + 9Cl + 6H^2O.$$

Il se fait donc non-seulement du peroxyde de chlore, mais aussi un grand excès de chlore libre qui tend à faire naître, surtout sur les points où le liquide s'échauffe le plus, du chlorure d'arsenic volatil qu'entraînent les vapeurs de chlore qui se dégagent vivement, inconvénient auquel on n'obvie que partiellement, même en ne chauffant la liqueur qu'au bain-marie, comme on le recommande.

On fera remarquer enfin que la quantité assez notable d'acide chlorhydrique que l'on est souvent obligé d'employer pour chaque attaque expose l'expert à retrouver, par l'appareil de Marsh, des traces minimes d'arsenic que cet acide pourrait contenir sous de grandes masses.

Le procédé de Duflos et Millon, avec les précautions indiquées par Frésénius et Babo, excellent en principe pour la recherche des métaux toxiques en général, ne présente donc pas les garanties désirables quand il s'agit de retrouver de petites quantités d'arsenic.

---

[1] *Zeitsch. f. analyt. Chem.*, 1re année, p. 447.

§ III. — *Conduite de l'appareil de Marsh ; son application au dosage de l'arsenic contenu dans les matières organiques.*

Les diverses méthodes par lesquelles on dose aujourd'hui l'arsenic, à l'état d'arséniate ammonio-magnésien, par la réduction du chlorure d'or, à l'état d'arséniate basique de fer, par les sels d'urane, par les liqueurs titrées, etc., ne s'appliquent plus lorsqu'il s'agit de doser les faibles quantités de ce métalloïde qui se trouvent dans les organes des animaux ; la destruction de la matière organique est en effet toujours imparfaite ([1]). D'un autre côté, la plupart des auteurs n'ont pu jusqu'ici parvenir à extraire de l'appareil de Marsh tout l'arsenic qu'ils y avaient introduit, et Dragendorff dit, dans sa *Toxicologie* ([2]), n'avoir jamais réussi à dégager à l'état d'hydrogène arsénié tout l'arsenic versé dans cet appareil, même en continuant le dégagement d'hydrogène durant une journée entière ([3]). La plupart de ces auteurs admettent qu'il se dépose dans l'appareil, ou bien de l'arsenic métalloïdique, ou bien un hydrogène arsénié solide non décomposable. Mes expériences sont contraires à ces théories ; car je suis, pour ma part, parvenu à obtenir des anneaux d'arsenic correspon-

---

([1]) On peut, il est vrai, après avoir séparé des matières suspectes le sulfure d'arsenic à l'état impur, le calciner avec du nitre pour le transformer en arséniate et détruire ainsi entièrement la matière organique. Mais à cette manière d'agir je reprocherai ce que j'ai déjà dit de la méthode de Vöhler et Siebold. Dans cette opération les matières organiques peuvent réduire par points les composés oxygénés de l'arsenic, et presque toujours une partie de ce métalloïde est perdue à l'état d'hydrogène arsénié, surtout en présence de la vapeur d'eau qui se forme.

([2]) *Voir* l'édition française, Paris, 1873, p. 60, *Note*.

([3]) Il fait cependant allusion, mais pour le contester seulement, à un travail de Taylor (*Pharm. Zeitch. für Russl.*, 10e année, p. 129) qui paraît avoir obtenu de bons résultats.

dant, à moins de $\frac{1}{10}$ de milligramme près, au poids calculé de celui qui était versé dans le flacon.

Je n'ai pas à décrire ici l'appareil de Marsh lui-même, tel qu'on l'emploie aujourd'hui. Je dirai seulement que je me sers d'un flacon à deux tubulures de 180 à 200 centimètres cubes de capacité, plongeant dans une terrine d'eau froide, et dans lequel j'introduis 25 grammes de zinc pur. L'hydrogène qui se dégage, grâce à l'acide sulfurique dilué (et non chlorhydrique, comme on le fait quelquefois [1]), est privé à travers du coton des fines gouttelettes d'eau qu'il entraîne, et passe de là dans un tube de verre vert de 2 millimètres de diamètre, entouré de clinquant sur une longueur de 20 à 25 centimètres, et chauffé sur cette partie par des charbons rouges.

L'acide sulfurique que j'emploie au début est de l'acide pur monohydraté [2], dilué de 5 fois son poids d'eau. Je l'appellerai par abréviation *acide dilué normal*. Lorsque, grâce au dégagement d'hydrogène, tout l'air a été chassé de l'appareil, je dissous la liqueur arsénicale qui résulte des traitements indiqués au § Ier dans 45 grammes d'*acide dilué normal* auxquels j'ajoute 5 grammes d'acide sulfurique pur; je verse par petites portions dans l'appareil cette liqueur refroidie, de façon à n'avoir jamais trace de taches arsénicales, sur une soucoupe de porcelaine présentée à l'extrémité du tube [3]. Cela fait, j'ajoute à 25 grammes d'*acide dilué normal* 5 grammes d'acide sulfurique pur, je les verse encore

---

[1] On sait qu'il se fait dans ce cas des taches de zinc réduit de son chlorure, lui-même entraîné par le courant d'hydrogène.

[2] S'il contenait une trace d'acide sulfureux ou de composés nitrés, il faudrait, comme l'indique M. Jacquelain, y faire passer quelques bulles de chlore et le porter ensuite jusqu'à la température de son ébullition.

[3] Il faut une heure environ pour verser 0^{gr},005 d'acide arsénieux ainsi dilué. Cette quantité correspond à un poids d'arsenic supérieur à celui qu'on retire, *en général*, dans les expertises de 100 à 200 grammes de matières suspectes.

après refroidissement, et peu à peu, dans le flacon; enfin, je mêle à 25 grammes du même acide dilué 12 grammes d'acide sulfurique et je les jette aussi dans l'appareil de Marsh, en ayant soin de n'avoir jamais à l'extrémité du tube chauffé qu'une flamme de 1 à 2 millimètres au plus toujours exempte d'arsenic. Je me suis assuré qu'en opérant ainsi on dilue le moins possible la liqueur suspecte versée dans le flacon, et l'on parvient à en extraire tout l'arsenic dans l'espace de deux heures et demie à trois heures ([1]).

Toutefois, quand la liqueur très-étendue ne contient plus que des traces du métalloïde, celles-ci ne se transforment qu'avec une grande lenteur en hydrogène arsénié, ce qui doit faire exclure l'usage de l'acide sulfurique étendu de 10 fois son volume d'eau, comme l'indiquent divers auteurs, ou de 8 fois comme le veut Dragendorff ([2]).

Beaucoup de toxicologistes, pour obvier au difficile dégagement d'hydrogène que donne l'acide sulfurique étendu en agissant sur le zinc pur, versent au début dans l'appareil quelques gouttes d'une solution de sulfate de cuivre. Cette pratique doit être absolument rejetée. Elle occasionne toujours, quelque soin que l'on prenne ensuite, et *quelque temps que l'on fasse durer le dégagement d'hydrogène,* une perte s'élevant au quart et quelquefois au tiers de l'arsenic total versé dans le flacon, qu'il soit sous forme d'acide arsénieux ou sous celle d'acide arsénique. Voici le résultat de mes expériences à cet égard :

([1]) L'acide sulfurique que l'on verse ainsi successivement est, il est vrai, de plus en plus concentré, mais il trouve dans le flacon des quantités d'eau de plus en plus grandes, et sa dilution varie peu. Je me suis assuré d'ailleurs qu'en agissant comme je l'indique il ne se forme pas d'hydrogène sulfuré; la liqueur du flacon ne s'échauffe pas, et j'obtiens intégralement tout l'arsenic introduit.

([2]) Dans son *Traité de Chimie médicale,* t. I, p. 299, M. Wurtz propose de prendre de l'acide sulfurique pur mêlé de 2 fois son volume d'eau. Cet acide me paraît un peu trop concentré.

Quantité de composé arsénical versée dans l'appareil.	Poids de l'anneau obtenu.	Poids théorique de l'anneau.
(I). $0^{gr},005$ de As^2O^3, avec 3 gouttes de sulfate cuivrique au $\frac{1}{10}$....	gr 0,00296 [1]	gr 0,00379
(II). $0^{gr},010$ de As^2O^3, avec quelques gouttes de sulfate cuivrique au $\frac{1}{10}$	0,0048	0,00758
(III). $0^{gr},005$ de As^2O^3, avec 45 gouttes de sulfate cuivrique au $\frac{1}{10}$....	0,00277	0,00379
(IV). $0^{gr},005$ de As^2O^3, *transformé auparavant en acide arsénique*, et 3 gouttes de sulfate de cuivre au $\frac{1}{10}$............	0,0023	0,00379

Ainsi, que l'arsenic soit versé dans l'appareil à l'état d'acide arsénieux ou d'acide arsénique, que l'on y ajoute quelques gouttes ou une plus notable quantité de sulfate cuivrique, le résultat est toujours le même, il accuse une perte considérable d'arsenic. Dans plusieurs des expériences dont je ne donne ici que le résumé, j'ai fait marcher l'appareil huit heures successives sans recueillir plus des $\frac{2}{3}$ de la quantité théorique d'arsenic introduit [2].

Au contraire, si l'on remplace le sulfate de cuivre par un peu de chlorure de platine, que recommande déjà Frésénius, et si l'on suit *toutes* les indications que j'ai don-

---

(1) Si j'ai donné, dans ce Mémoire, des chiffres se rapportant aux centimilligrammes, c'est que l'anneau à peser, contenu dans son petit tube de verre, était d'un poids très-faible, et que ma balance me donnait très-exactement, dans ces conditions, le dixième de milligramme et presque le demi-dixième. Le chiffre des centièmes de milligramme n'est ajouté que pour indiquer, *par approximation*, de combien le dix-milligramme paraissait être dépassé.

(2) Vers la fin de l'expérience, et en présence du cuivre, l'hydrogène arsénié ne se dégage qu'avec une excessive lenteur. On pourrait expliquer peut-être ce phénomène en admettant qu'il se forme d'abord l'arséniure de cuivre de Reinsch Cu^5As^2, qui se décomposerait ensuite très-lentement; mais, s'il en est ainsi, il est remarquable, d'après mes observations ci-dessus citées (voir *Exp. III*), que, lorsque l'on augmente la proportion du sulfate de cuivre, on n'augmente pas la quantité d'arsenic qui reste à l'état latent dans l'appareil.

nées plus haut sur la marche de l'opération, on recueillera la *totalité* de l'arsenic, que celui-ci soit d'ailleurs versé dans l'appareil à l'état d'acide arsénieux ou qu'il ait été transformé au préalable en acide arsénique, pourvu que l'on continue lentement, mais d'une façon régulière, à dégager de l'hydrogène durant trois heures. On peut ajouter qu'avec 5 milligrammes d'acide arsénieux, dose supérieure à celle qu'on retire en général des matières suspectes, au bout de la deuxième heure, l'arsenic qui reste encore dans le flacon de Marsh représente moins de $\frac{1}{2}$ centième de la quantité totale introduite. Voici quelques-uns de mes résultats obtenus, en essayant de doser l'arsenic au moyen de l'appareil de Marsh et en présence du platine :

Quantités d'arsenic versées dans l'appareil de Marsh.	Poids de l'anneau arsénical obtenu.	Poids théorique de l'anneau.
(I). $0^{gr},005$ de As^2O^3, avec 5 gouttes de $PtCl^4$ au $\frac{1}{20}$..............	gr 0,00377	gr 0,00379
(II). $0^{gr},005$ de As^2O^3, avec 2 gouttes de $PtCl^4$ au $\frac{1}{20}$..............	0,00367	0,00379
(III). $0^{gr},005$ de As^2O^3, *transformé d'abord en acide arsénique,* avec 4 gouttes de $PtCl^4$ au $\frac{1}{20}$.	0,00375	0,00379
(IV). $0^{gr},005$ de As^2O^3, versés sur 100 grammes de muscles et repris par ma méthode......	0,00372	0,00379
(V). $0^{gr},0025$ de As^2O^3, mêlés à 100 grammes de sang et traités de même..................	0,00178	0,00188

En présence de ces résultats, je puis donc affirmer, contre l'opinion de Dragendorff plus haut citée, qu'il ne se fait pas trace d'hydrogène arsénié solide dans l'appareil de Marsh, qu'on y verse de l'acide arsénieux ou de l'acide arsénique, que ces composés soient versés dans l'appareil à l'état absolument pur, ou même qu'ils soient accompagnés d'une trace de matière organique, comme dans les deux expériences IV et V du tableau ci-dessus. Quelles

que soient ces diverses conditions, on recueille l'arsenic tout entier. Dans les recherches médico-légales ou physiologiques, ce métalloïde peut être entièrement séparé des matières organiques par la méthode que j'ai suivie, passer intégralement à l'état d'anneau métalloïdique dans l'appareil de Marsh et être dosé ensuite par une simple pesée ([1]).

Je dois ajouter que, quand on emploie, comme l'indique encore Dragendorff, de l'acide sulfurique dilué de 8 fois son poids d'eau, on étend outre mesure la liqueur arsénicale, on s'expose à laisser une partie de l'arsenic dans l'appareil, et l'on s'astreint à faire durer l'opération d'une manière indéfinie.

On devra bien se garder surtout de suivre, dans ces cas, le conseil du même auteur ([2]) qui veut que, lorsque le flacon de l'appareil de Marsh, grâce à l'emploi d'un acide trop dilué, se trouve rempli de liquide, on rejette son contenu pour recommencer avec de nouvelles portions de liqueurs suspectes comme si l'on débutait. Agir ainsi, c'est jeter, en partie du moins, le corps du délit, car je le répète, dans ces solutions très-étendues, les combinaisons oxygénées de l'arsenic ne sont transformées qu'avec une extrême lenteur en hydrogène arsénié.

En versant dans l'appareil de Marsh, dans le but d'exciter le dégagement d'hydrogène, quelques gouttes de sulfate de cuivre, on ne perd pas seulement, comme on l'a vu plus haut, une partie notable de l'arsenic, mais dans les expertises médico-légales on s'expose encore à un grave danger. J'ai remarqué, en effet, que non-seulement en présence du

---

([1]) Quelques auteurs recommandent de chasser avec soin tout l'air de l'appareil de Marsh pour ne pas s'exposer à oxyder une partie de l'arsenic qui pourrait ainsi devenir invisible dans le tube où l'on recueille l'anneau. Je pense que cette oxydation n'est pas à craindre en présence d'un grand excès d'hydrogène.

([2]) *Toxicologie* déjà citée (traduction française), p. 64.

cuivre le poids de l'anneau diminue, mais que le temps qu'il met à se former *et apparaître* est très-notablement accru. Il peut se faire, dans ces conditions, que des traces d'arsenic qui se trouveraient dans le zinc ou l'acide sulfurique employés ne donnent point d'anneau même au bout d'une demi-heure d'essai des réactifs à blanc. Si l'expert, se croyant par cet essai préliminaire suffisamment renseigné sur la pureté des réactifs, verse alors les matières suspectes, mais non arsénicales, dans l'appareil de Marsh, grâce à la lente réduction des composés arsénicaux en présence du sulfate de cuivre, l'anneau qui pourrait apparaître au bout de quelque temps serait attribué aux subtances versées en dernier lieu dans l'appareil, tandis qu'il proviendrait en réalité des traces qui existaient dans les réactifs.

§ IV. — *Doit-on, dans les recherches médico-légales, remplacer l'appareil de Marsh par la méthode de réduction du sulfure ou des oxydes de l'arsenic par les cyanures alcalins ?*

Une méthode destinée à remplacer celle de Marsh, recommandée par Frésénius et von Babo [1], consiste à réduire l'arsenic de ses sulfures ou de ses combinaisons oxydées, en les broyant avec 12 fois leur poids d'un mélange bien sec de 3 parties de carbonate de soude et de 1 partie de cyanure de potassium que l'on chauffe au sein d'un courant très-lent d'acide carbonique. D'après Frésénius (*loc. cit.*) : « Cette méthode se recommande tout particulièrement à cause de sa simplicité, de l'exactitude de ses résultats, de la netteté des opérations, et parce qu'elle peut s'appliquer même quand il n'y a que de très-petites quan-

---

(1) Pour les détails relatifs à cette méthode, *voir* Frésénius, *Traité d'analyse qualitative*, 4e édition française, p. 188.

tités d'arsenic... La sensibilité du procédé de réduction est extraordinairement augmentée si l'on chauffe le mélange dans un courant d'acide carbonique ».

Quelle que soit, en Analyse, l'autorité incontestable de Frésénius, je pense que l'on ne doit pas recourir à ce procédé pour mettre en évidence dans les expertises légales de faibles quantités d'arsenic.

En voici les raisons principales :

1° Quelque soin que l'on mette à priver d'eau le mélange du composé arsénical avec un corps aussi hygroscopique que le cyanure de potassium sec, il n'en reste pas moins imprégné d'un peu d'humidité et, pour le dessécher, il est nécessaire de le chauffer assez fortement dans le courant d'acide carbonique sec, ce qui fait toujours perdre au commencement de l'opération une certaine proportion d'arsenic, sans doute à l'état d'hydrogène arséniqué, qui communique une odeur d'ail aux vapeurs qui sortent de l'appareil.

2° Quand on réduit le sulfure d'arsenic par le mélange de carbonate et de cyanure alcalins, une certaine proportion se transforme, comme on l'a constaté, en sulfarsénite de sodium, surtout s'il y a un peu de soufre en excès, ce qui est presque toujours le cas. L'arsenic, ainsi fixé, ne se volatilise plus.

3° Les traces d'air que l'on peut laisser dans l'appareil où se dégage l'acide carbonique transforment au rouge une partie de l'arsenic en acide arsénieux dont l'anneau devient presque invisible.

4° Le tube de verre, où se fait la réduction, doit être fortement chauffé; il s'attaque et se perce quelquefois grâce au mélange alcalin.

5° Les matières organiques qui, dans la plupart des cas, accompagnent en minime quantité le sulfure d'arsenic obtenu dans les expertises légales se détruisent au rouge et peuvent donner des produits goudronneux qui jettent de

l'incertitude sur la nature de l'anneau, surtout si celui-ci est très-minime.

6° Si l'on prend toutes les précautions nécessaires pour éviter les causes d'erreur précédentes, la marche de l'opération est délicate et pénible et demande un temps bien plus long que la recherche de l'arsenic par la méthode de Marsh.

Il ne faudrait pas croire toutefois que, lorsque toutes les indications des auteurs précédents ont été suivies, lorsqu'on a détruit les matières organiques ou l'excès de soufre du sulfure d'arsenic, qu'on a lentement desséché le mélange, privé d'air tout l'appareil, chauffé suffisamment le verre sans le fondre, etc., on recueille tout l'arsenic introduit. Frésénius indique lui-même comme limite de sensibilité $\frac{2}{10}$ de milligramme de sulfure d'arsenic, et Otto n'a pu réussir par ce moyen à déceler la présence de ce métalloïde dans 1 milligramme de son sulfure. Ces quantités donneraient des anneaux bien visibles par la méthode de Marsh.

J'ai fait moi-même les deux expériences suivantes : 100 grammes de foie de mouton ont été additionnés de 0gr,010 d'acide arsénieux en solution, et traités par ma méthode. La liqueur de lavage, contenant tout l'arsenic, a été séparée en deux volumes égaux. Dans chacun d'eux on a fait passer de l'hydrogène sulfuré; les précipités de sulfure ont été lavés, repris par l'ammoniaque au dixième, transformés en acide arsénique, et celui-ci a été réduit dans un cas par la méthode de Frésénius et Babo, dans l'autre par le procédé de Marsh.

J'ai obtenu :

	Poids de l'anneau.
Méthode de Frésénius et Babo......	0gr,0029
Méthode de Marsh................	0gr,00365

Le poids théorique de l'arsenic étant 0gr,00378, on voit que j'ai perdu, par la première de ces méthodes, le quart de l'arsenic cherché.

En second lieu, j'ai pris $0^{gr},005$ d'acide arsénieux en solution titrée, j'ai acidulé, étendu d'un peu d'hydrogène sulfuré, transformé entièrement en sulfure par un courant de ce dernier gaz, évaporé le tout, séché, recueilli et broyé avec le mélange réducteur ci-dessus, introduit dans l'appareil à acide carbonique bien purgé d'air, et réduit en chauffant fortement au rouge. J'ai obtenu un anneau d'arsenic qui pesait $0^{gr},0022$ au lieu de $0^{gr},00378$ que demanderait la théorie.

Je pense donc qu'on ne saurait abandonner la méthode de Marsh, non-seulement parce qu'elle est aujourd'hui la seule qui donne des résultats entièrement concluants lorsqu'il s'agit des cas compliqués de l'analyse médico-légale, mais aussi parce que, comme je pense l'avoir démontré dans ce Mémoire, seule elle sépare nettement tout l'arsenic des matières animales et permet de le doser.

SUR LES CHALEURS SPÉCIFIQUES DES SOLUTIONS SALINES;

PAR M. C. MARIGNAC.

Communiqué à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève, dans sa séance du 3 février 1876.

Bien que la Science possède déjà un certain nombre de données relatives à la chaleur spécifique des solutions salines, cependant, soit que ces déterminations ne soient pas encore suffisamment nombreuses, soit qu'elles ne se rapportent pas à des substances formant des séries parallèles, il ne semble pas que l'on puisse répondre avec une entière certitude aux deux questions suivantes, qui offrent cependant quelque intérêt :

Ces chaleurs spécifiques sont-elles tellement liées à la

nature des acides et des bases qu'elles forment des séries exactement parallèles, de telle sorte que l'on puisse les calculer, au moins approximativement, comme on peut le faire pour les densités, lorsqu'on a déterminé, par d'autres sels, l'influence séparée de la base et de l'acide, ou bien varient-elles d'un sel à un autre, par des causes indépendantes de la nature de la base et de l'acide ?

Dans le cas où cette dernière alternative serait établie, y aurait-il une relation entre les variations de la chaleur spécifique des solutions et quelque autre propriété des sels, en particulier leur tendance à former des hydrates définis et cristallisables ?

C'est dans le but de pouvoir répondre à ces questions que j'ai entrepris un travail assez étendu sur les chaleurs spécifiques des solutions. Ces déterminations ont été faites de la manière suivante.

Un vase cylindrique en platine renfermant 170 grammes d'eau, ou une quantité équivalente d'une solution saline, est suspendu au milieu d'un cylindre en fer-blanc, entouré lui-même d'une seconde enveloppe. On fait circuler entre les deux enveloppes un courant d'eau venant d'un réservoir dont la température est toujours inférieure à celle du laboratoire, en sorte qu'il est facile, en en réglant la vitesse, de maintenir la température de cette enceinte à un degré tel que le thermomètre plongé dans l'eau du vase intérieur servant de calorimètre n'éprouve aucune variation sous l'influence du rayonnement et de l'évaporation. Ce thermomètre est divisé en $\frac{1}{50}$ de degré ; la lecture au moyen d'une lunette horizontale permet, avec quelque habitude, d'apprécier assez exactement le $\frac{1}{500}$ de degré.

Comme source de chaleur, j'emploie un ballon en platine très-mince, d'une capacité d'environ 50 centimètres cubes, dans lequel j'introduis 27 grammes d'eau. Un thermomètre divisé en $\frac{1}{10}$ de degré plonge dans l'eau de ce ballon, qu'il ferme exactement au moyen d'un tube de caoutchouc

serré entre la tige du thermomètre et la tubulure du ballon.

Pour procéder à l'expérience, on verse dans le calorimètre 170 grammes d'eau à une température un peu inférieure à celle que l'on estime pouvoir demeurer stationnaire sous l'influence du rayonnement et de l'évaporation, et on l'amène peu à peu à devenir complétement stationnaire en touchant le vase de temps en temps avec la main. C'est la partie délicate, mais la plus essentielle de l'opération ; elle exige beaucoup de temps les premières fois ; mais, quand on répète ces expériences tous les jours, pendant près de deux années, comme je l'ai fait, on finit par en prendre une telle habitude qu'on arrive assez rapidement à réaliser cette condition. Il y a un grand avantage à ce que la température du laboratoire soit aussi constante que possible, car alors on peut faire rapidement succéder les expériences les unes aux autres en se remettant toujours dans les mêmes conditions.

Lorsqu'on a constaté que la température du calorimètre ne varie plus, même en agitant le thermomètre pour mélanger les diverses couches d'eau, on chauffe le ballon à 2 ou 3 degrés au-dessus de la température à laquelle on veut le plonger dans le calorimètre et l'on suit la marche du thermomètre intérieur, en agitant continuellement le ballon jusqu'à l'instant où il marque la température voulue. En général, je portais cette température à 32 degrés au-dessus de celle du calorimètre. A cet instant on plonge le ballon dans le calorimètre et on l'agite, tout en suivant la marche du thermomètre du calorimètre pour noter le maximum de température auquel il parvient. La durée de l'expérience, depuis l'instant où l'on plonge le ballon dans le calorimètre jusqu'au maximum, est d'environ une minute et demie, et la variation de température du calorimètre, dans les conditions où j'opérais, de 5 degrés environ.

Après une expérience faite ainsi sur l'eau, j'en fais une semblable en remplaçant celle-ci dans le calorimètre par

la solution saline dont je veux déterminer la chaleur spécifique. Une première observation fait connaître très-approximativement quel poids il faut prendre de cette solution pour qu'elle équivale aux 170 grammes d'eau. En opérant ensuite sur ce poids, et en intercalant entre ces essais quelques expériences sur l'eau pure, on peut facilement réunir dans la journée deux séries de cinq ou six observations chacune, l'une sur l'eau, l'autre sur la solution saline, faites toutes dans les mêmes conditions, de telle sorte que, soit les variations de température observées, soit les limites extrêmes de ces températures, diffèrent au plus de quelques centièmes de degré. Ces conditions dispensent de toute correction pour l'influence du rayonnement, puisqu'elle s'exerce exactement de la même manière sur l'eau et sur la solution saline, en même temps qu'elles écartent presque complétement les erreurs qui pourraient provenir d'un défaut de graduation des thermomètres ou d'un manque de concordance entre les deux thermomètres (1).

En opérant comme je viens de le dire, on obtient la chaleur spécifique des solutions pour les températures comprises entre celle de l'enceinte et 5 degrés au-dessus, soit, pour la moyenne de mes expériences, entre 19 et 24 degrés. Mais on peut aussi renverser les conditions de l'observation, en laissant toujours 170 grammes d'eau dans le calorimètre, et en substituant aux 27 grammes d'eau contenus dans le ballon intérieur une quantité équivalente de la solution saline. On obtient ainsi la chaleur spécifique moyenne entre 21 et 52 degrés.

J'ai fait les déterminations les plus nombreuses par ce dernier procédé, qui n'exige pas une quantité considérable

(1) *Voir*, pour plus de détails, un Mémoire précédent sur le même sujet : *Archives de Genève*, novembre 1870, t. XXXIX, p. 217.

des solutions. Cependant j'ai tenu à appliquer les deux méthodes à un certain nombre de sels pour constater la variation qu'éprouvent, avec la température, les chaleurs spécifiques des solutions. D'ailleurs les résultats obtenus dans ces deux conditions se contrôlent réciproquement et leur comparaison peut faire juger du degré d'approximation auquel on parvient. D'après l'ensemble de mes observations, et par la comparaison des résultats obtenus pour plusieurs solutions dont j'ai repris les chaleurs spécifiques à plusieurs reprises et à des époques différentes, je crois que la plupart des déterminations doivent être exactes à moins de 0,002, sans nier toutefois que dans quelques cas rares l'erreur puisse atteindre 0,003 dans certains jours où la température du laboratoire n'a pas pu être maintenue assez constante.

Autant que la solubilité des sels me l'a permis, j'ai déterminé les chaleurs spécifiques de solutions renfermant pour un équivalent de sel 200, 100 et 50 équivalents d'eau; pour quelques substances très-solubles, j'ai pu opérer en outre sur des solutions plus concentrées.

Au commencement de mes expériences, j'avais compris aussi dans ce travail les solutions plus étendues à 400 équivalents d'eau. Plus tard j'y ai renoncé, et je laisserai de côté les résultats obtenus pour des solutions aussi étendues, car, lorsqu'on veut en tirer parti pour comparer les chaleurs spécifiques moléculaires des solutions, il faut multiplier les chiffres donnés par l'expérience par un facteur si considérable (plus de 7,200) que la comparaison des nombres ainsi obtenus n'offre plus d'intérêt en raison de l'erreur dont ils peuvent être affectés.

Les résultats de toutes mes expériences sont résumés dans le tableau suivant, dans lequel j'indique soit les chaleurs spécifiques des solutions rapportées à l'unité de poids, soit les chaleurs moléculaires obtenues en multipliant celles-ci par le poids moléculaire des solutions. On remar-

quera que, bien que j'emploie les formules atomiques des sels, j'ai calculé les chaleurs spécifiques pour des poids équivalents en doublant les formules des chlorures et azotates alcalins, afin de rendre les résultats plus comparables. Au reste, pour éviter toute confusion, j'aindiqué, à la suite de la formule de chaque sel, le poids adopté pour son équivalent ou, pour parler plus exactement, pour la quantité mise en dissolution dans 50, 100 ou 200 molécules d'eau.

J'ai porté, dans ce tableau, les chaleurs spécifiques avec quatre décimales, telles qu'elles m'étaient données par la moyenne des cinq ou six déterminations faites sur chaque solution. On peut sans inconvénient supprimer la quatrième décimale, puisque la troisième peut être déjà affectée d'une erreur de 1 ou 2, rarement de 3 unités; mais j'ai dû la conserver pour pouvoir établir la comparaison des chaleurs spécifiques entre 19 et 24 degrés et entre 21 et 52 degrés, comparaison sur laquelle je reviendrai dans les observations dont je ferai suivre ce tableau.

J'ai introduit dans ce tableau quelques-unes des déterminations que j'ai déjà publiées il y a quelques années; mais je dois remarquer à cette occasion que j'ai dû refaire complétement celles qui sont relatives à la chaleur spécifique des solutions de sulfate de soude, ayant constaté dans mes anciennes expériences une erreur assez grave, que je ne puis attribuer qu'à quelque accident dans la préparation des solutions [1].

---

[1] Le lecteur ne doit pas oublier que dans ces tableaux le poids atomique de l'eau a été pris égal à 18, pour calculer la chaleur moléculaire des dissolutions. (A. B.)

Chlorures, bromures, iodures (1).

Formules.	Équiv.	Chaleurs spécifiques 50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	Chaleurs moléculaires 50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	Tempér.
H^2Cl^2	72,9	0,8787	0,9336	0,9650	855	1749	3544	20°-24°
K^2Cl^2	149,2	0,8312	0,9032	0,9483	872	1760	3555	17-22
		0,8344	0,9055	0,9490	876	1765	3558	20-51
K^2Br^2	238,2	0,7691	0,8643	0,9250	875	1762	3550	20-51
K^2I^2	332	0,7153	0,8301	0,9063	881	1770	3563	20-51
Na^2Cl^2	117	0,8760	0,9280	0,9596	891	1779	3566	16-20
		0,8779	0,9304	0,9623	893	1783	3577	22-52
Na^2Br^2	206	0,8092	0,8864	0,9388	895	1778	3573	20-52
Na^2I^2	300	0,7490	0,8499	0,9174	899	1785	3578	20-51
$Az^2H^8Cl^2$	106,9	0,8850	0,9382	0,9670	891	1789	3585	20-52
$CaCl^2$	110,9	0,8510	0,9154	0,9554	860	1749	3546	20-25
		0,8510	0,9174	0,9550	860	1753	3544	21-51
$SrCl^2$	158,4	0,8143	0,8942	0,9430	862	1751	3544	21-26
		0,8165	0,8950	0,9424	864	1753	3542	19-51
$BaCl^2$	208	0,7799	0,8751	0,9319	864	1757	3549	22-27
		0,7805	0,8762	0,9325	865	1759	3551	21-52
$MgCl^2$	95,4	0,8607	0,9245	0,9581	857	1752	3540	18-23
		0,8665	0,9235	0,9594	862	1750	3545	22-52
$MnCl^2$	125,9	0,8510	0,9154	0,9526	873	1763	3549	19-52
$NiCl^2$	130	0,8310	0,9017	0,9451	856	1740	3525	24-55
$CuCl^2$	134,2	0,8642	0,9200	0,9563	894	1778	3571	19-51
$ZnCl^2$	136,3	0,8842	0,9330	0,9590	916	1807	3583	19-51

		10 Aq.	15 Aq.	25 Aq.	10 Aq.	15 Aq.	25 Aq.	
(1) $Az^2H^8Cl^2$	106,9	»	»	0,8134	»	»	453	20-52
$CaCl^2$	110,9	0,6176	0,6741	0,7538	179,6	256,7	422,8	21-51
$MgCl^2$	95,4	»	0,6824	0,7716	»	249,4	421	22-52
$NiCl^2$	130	»	»	0,7351	»	»	426,4	24-55
$CuCl^2$	134,2	0,6241	»	0,7790	196,1	»	455	19-51
$ZnCl^2$	136,3	0,6212	0,7042	0,7960	196,5	286,1	466,7	19-51

Azotates [1].

Formules.	Equiv.	Chaleurs spécifiques 50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	Chaleurs moléculaires 50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	Tempér.
H^2O, Az^2O^5	126	0,8752	0,9273	0,9618	898	1786	3584	21°-52°
K^2O, Az^2O^5	202,4	0,8320	0,9005	0,9430	917	1803	3586	18-23
		0,8335	0,9028	0,9475	919	1808	3603	22-52
Na^2O, Az^2O^5	170,2	0,8692	0,9220	0,9545	930	1816	3599	18-23
		0,8712	0,9220	0,9576	932	1816	3610	22-52
Az^2H^8O, Az^2O^5......	160	0,8797	0,9293	0,9610	932	1821	3614	20-52
Az^2O, Az^2O^5	340	0,7505	0,8491	0,9131	931	1817	3598	25-52
CaO, Az^2O^5.........	164	0,8471	0,9116	0,9511	901	1790	3580	20-25
		0,8463	0,9110	0,9510	900	1789	3580	21-51
SrO, Az^2O^5........	211,5	»	0,8903	0,9400	»	1791	3583	21-26
		0,8169	0,8905	0,9392	908	1791	3580	19-51
BaO, Az^2O^5	261	»	»	0,9304	»	»	3592	21-26
		»	»	0,9294	»	»	3588	19-51
PbO, Az^2O^5	331	0,7507	0,8510	0,9162	924	1813	3602	21-26
		0,7500	0,8507	0,9173	923	1813	3606	18-51
MgO, Az^2O^5	148,6	0,8501	0,9133	0,9546	891	1780	3578	17-22
		0,8517	0,9145	0,9537	893	1782	3575	21-52
MnO, Az^2O^5	179	0,8320	0,9027	0,9473	898	1786	3580	19-51
NiO, Az^2O^5	183	0,8228	0,8949	0,9409	891	1772	3559	24-55
CuO, Az^2O^5........	187,3	0,8256	0,8992	0,9475	898	1788	3588	18-50
ZnO, Az^2O^5.........	189,4	0,8234	0,8990	0,9461	897	1789	3585	20-52

---

		10 Aq.	15 Aq.	25 Aq.	10 Aq.	15 Aq.	25 Aq.	
[1] H^2O, Az^2O^5	126	0,7212	»	0,8043	220,7	»	463,3	21°-52°
Na^2O, Az^2O^5	170,2	»	0,7299	0,7946	»	321	492,6	22-52
Az^2H^8O, Az^2O^5	160	0,6942	0,7437	0,8090	236	319,8	493,5	20-52
CaO, Az^2O^5	164	0,6255	0,6856	0,7597	215,2	297,5	466,5	21-51
MgO, Az^2O^5	148,6	»	0,6777	0,7568	»	283,7	453	21-52
NiO, Az^2O^5	183	»	»	0,7171	»	»	454	24-55
ZnO, Az^2O^5	189,4	0,5906	0,6410	0,7176	218,2	294,5	459	20-52

H^2O, Az^2O^5 + 5 Aq.: Ch. sp., 0,6551; Ch. mol., 141,5.

Az^2H^8O, Az^2O^5 + 5 Aq.; Ch. sp., 0,6102; Ch. mol.; 152,5.

Sulfates (1).

Formules.	Équiv.	Chaleurs spécifiques. 50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	Chaleurs moléculaires. 50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	Tempér.
H^2O, SO^3	98	0,9155	0,9545	0,9747	914	1812	3604	16°-20°
K^2O, SO^3	174,2	»	0,8965	0,9434	»	1770	3560	18-23
		»	0,9020	0,9463	»	1781	3571	19-52
Na^2O, SO^3	142	0,8753	0,9250	0,9576	912	1796	3583	19-24
		0,8784	0,9270	0,9596	915	1800	3591	21-52
Az^2H^8O, SO^3	132	0,8789	0,9330	0,9633	907	1802	3595	19-51
MgO, SO^3	120,5	0,8654	0,9225	0,9547	883	1772	3552	19-24
		0,8690	0,9230	0,9550	887	1773	3553	22-52
MnO, SO^3	151	0,8440	0,9125	0,9529	887	1780	3574	19-51
NiO, SO^3	155	0,8371	0,9102	0,9510	883	1779	3571	25-56
CuO, SO^3	159,3	0,8411	0,9084	0,9503	891	1780	3572	18-23
		0,8520	0,9148	0,9528	902	1792	3582	22-53
ZnO, SO^3	161,4	0,8420	0,9106	0,9523	894	1786	3582	20-52
GlO, SO^3	105,3	0,9009	0,9457	0,9703	906	1802	3595	21-52
$Al\frac{2}{3}O, SO^3$	114,3	0,9041	0,9465	0,9722	917	1812	3611	21-53

Chromates (2).

Formules.	Équiv.	50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	Tempér.
H^2O, CrO^3	118,5	0,8962	0,9419	0,9698	913	1807	3606	21-53
K^2O, CrO^3	194,8	0,8105	0,8896	0,9407	887	1775	3570	20-51
Na^2O, CrO^3.........	162,6	0,8560	0,9134	0,9511	909	1793	3579	21-52
Az^2H^8O, CrO^3	152,5	0,8767	0,9304	0,9630	923	1817	3613	22-53

(1)

			15 Aq.	25 Aq.		15 Aq.	25 Aq.	
Na^2O, SO^3............	142	»	»	0,8191	»	»	485	21°-52°
Az^2H^8O, SO^3.........	132	»	0,7385	0,8030	»	297	467,3	19-51
GlO, SO^3..............	105,3	»	»	0,8285	»	»	460	21-52
$Al\frac{2}{3}O, SO^3$	114,3	»	»	0,8400	»	»	474	21-53

(2)

		10 Aq.	15 Aq.	25 Aq.	10 Aq.	15 Aq.	25 Aq.	
H^2O, CrO^3	118,5	0.6964	»	0,8251	207,9	»	469	21-53
Na^2O, CrO^3	162,6	»	»	0,7810	»	»	478,4	21-52
Az^2H^8O, CrO^3........	152,5	»	»	0,7967	»	»	480	21-52
K^2O, CO^2	138,3	0,6248	0,6831	0,7596	199	279	447	21-52
Na^2O, CO^2	106,1	»	»	0,8649	»	»	481	21-52
$\frac{1}{2}Ph^2O^5, Na^2O, 2H^2O$..	120	»	»	0,8444	»	»	481.3	24-55
$\frac{1}{2}As^2O^5, Na^2O, 2H^2O$.	164	»	»	0,7884	»	»	484	26-57
$\frac{1}{2}Pb^2O^5, Na^2O$........	102	»	»	0,8495	»	»	469	24-55

Carbonates.

Formules.	Équiv.	Chaleurs spécifiques. 50 Aq.	100 Aq.	300 Aq.	Chaleurs moléculaires. 50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	Tempér.
$^{2}O, CO^{2}$	138,3	0,8458	0,9104	0,9513	878	1765	3556	22°-27°
		0,8509	0,9157	0,9543	884	1775	3567	21-52
$a^{2}O, CO^{2}$	106,1	0,9037	0,9409	0,9675	909	1793	3585	21-26
		0,9072	0,9435	0,9695	913	1798	3593	21-52

Phosphates, arséniates, pyrophosphates, métaphosphates.

Formules.	Équiv.	50 Aq.	100 Aq.	300 Aq.	50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	Tempér.
$Ph^{2}O^{5}, Na^{2}O, 2H^{2}O$.	120	0,9070	0,9499	0,9704	925	1823	3610	24-55
$As^{2}O^{5}, Na^{2}O, 2H^{2}O$.	164	0,8707	0,9264	0,9595	926	1819	3611	26-57
$Ph^{2}O^{5}, 2Na^{2}O, H^{2}O$.	142	»	0,9345	0,9617	»	1815	3598	23-54
$As^{2}O^{5}, 2Na^{2}O, H^{2}O$.	186	0,8550	0,9112	0,9500	928	1809	3596	25-56
$Ph^{2}O^{5}. 2Na^{2}O$	133	»	0,9375	0,9666	»	1812	3608	24-55
$Ph^{2}O^{5}, Na^{2}O$	102	0,9129	0,9525	0,9761	914	1811	3613	24-55

Acétates ([1]).

Formules.	Équiv.	50 Aq.	100 Aq.	300 Aq.	50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	Tempér.
$^{2}O, C^{4}H^{6}O^{3}$	120	0,9568	0,9769	0,9874	976	1875	3673	21-52
$^{2}O, C^{4}H^{6}O^{3}$	196,3	0,8572	0,9170	0,9550	940	1831	3625	20-51
$a^{2}O, C^{4}H^{6}O^{3}$	164	0,9026	0,9414	0,9644	960	1849	3630	20-25
		0,9037	0,9430	0,9687	962	1852	3646	19-52
$iO, C^{4}H^{6}O^{3}$	158	0,8914	0,9362	0,9670	943	1833	3634	20-25
		0,8959	0,9392	0,9663	948	1839	3631	22-52
$O, C^{4}H^{6}O^{3}$	205,5	0,8505	0,9127	0,9513	940	1830	3620	20-52
$iO, C^{4}H^{6}O^{3}$	255	0,8166	0,8911	0,9396	943	1831	3622	19-52
$O, C^{4}H^{6}O^{3}$	325	0,7925	0,8797	0,9322	971	1869	3659	21-26
		0,7939	0,8808	0,9327	973	1872	3661	18-51
$gO, C^{4}H^{6}O^{3}$	142,9	0,9055	0,9473	0,9712	944	1840	3635	21-52
$nO, C^{4}H^{6}O^{3}$	173	0,8937	0,9371	0,9666	959	1849	3647	19-52
$O, C^{4}H^{6}O^{3}$	177	0,8943	0,9366	0,9653	963	1852	3646	25-56
$iO, C^{4}H^{6}O^{3}$	183,4	0,9138	0,9548	0,9730	990	1892	3681	19-51

---

		5 Aq.	10 Aq.	25 Aq.	5 Aq.	10 Aq.	25 Aq.	
) $H^{2}O, C^{4}H^{6}O^{3}$	120	0,7320	0,8220	0,9157	153,7	246,6	522	21°-52°
$K^{2}O, C^{4}H^{6}O^{3}$	196,3	»	0,6391	0,7728	»	240,5	499,4	20-51
$PbO, C^{4}H^{6}O^{3}$	325	»	»	0,6824	»	»	529	18-51

$nO, C^{4}H^{6}O^{3}$ + 30 Aq., Ch. sp. 0,8674; Ch. mol. 627. Cette solution demeure sursaturée à froid. Il en de même de la solution d'acétate de plomb à 25 équivalents d'eau.

'ai trouvé pour l'acide acétique monohydraté :

Chal. spéc. 0,4932; Chal. mol. 59,2.

'es nombres sont intermédiaires entre ceux obtenus par M. Regnault (0,4618 entre 15 et 20 degrés) et par [. Favre et Silbermann (0,5082).

Oxalates.

Formules.	Équiv.	Chaleurs spécifiques. 50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	Chaleurs moléculaires. 50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.	Tempér.
H^2O, C^2O^3.........	90	0,9423	0,9653	0,9814	933	1824	3621	20°-52°
K^2O, C^2O^3.........	166,3	0,8389	0,9083	0,9504	895	1786	3579	21-52

Nous tirerons d'abord de ces résultats la comparaison des chaleurs spécifiques des solutions salines déterminées à la température ordinaire avec celles que l'on trouve pour un intervalle d'environ 30 degrés au-dessus de cette température. Bien que ces deux déterminations n'aient pas été faites sur tous les sels embrassés dans mon travail, elles portent cependant sur un assez grand nombre de cas pour que l'on puisse en tirer une conclusion générale.

Cette comparaison sera facilitée par le tableau suivant, dont les chiffres indiquent l'augmentation, en dix-millièmes, des chaleurs spécifiques en passant de la température inférieure à la température supérieure, pour les solutions salines à 50, 100 et 200 équivalents d'eau. Le signe — indique les cas peu nombreux où l'observation indiquerait une diminution de chaleur spécifique.

Substances.	50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.
K^2Cl^2..........	32	24	7
Na^2Cl^2..........	19	23	27
$CaCl^2$..........	0	20	— 4
$SrCl^2$..........	22	8	— 6
$BaCl^2$..........	6	11	6
$MgCl^2$..........	58	— 10	13
K^2O, Az^2O^5.....	15	23	45
Na^2O, Az^2O^5.....	20	0	31
CaO, Az^2O^5.....	— 8	— 6	— 1
SrO, Az^2O^5.....	»	— 2	— 8
BaO, Az^2O^5.....	»	»	— 10
PbO, Az^2O^5.....	— 7	— 3	11

Substances.	50 Aq.	100 Aq.	200 Aq.
MgO, Az^2O^5	16	12	− 9
K^2O, SO^3	»	55	29
Na^2O, SO^3	31	20	20
MgO, SO^3	36	5	3
CuO, SO^3	109	64	25
$Na^2O, C^4H^6O^3$	9	16	43
$CaO, C^4H^6O^3$	45	30	− 7
$PbO, C^4H^6O^3$	14	11	5
Moyenne	25	16	11

On remarquera d'abord que, dans la plupart des cas, les différences sont inférieures à la limite des erreurs d'observation, celles-ci pouvant bien s'élever, entre les deux expériences, à $\frac{30}{10000}$ ou $\frac{40}{10000}$. Il n'y a donc aucun intérêt à poursuivre cette comparaison pour chaque cas particulier. Mais on peut espérer que les erreurs, d'expériences se compensant en grande partie sur un aussi grand nombre de déterminations, les conséquences tirées de leur ensemble seront suffisamment justifiées.

Les cas où l'expérience indiquerait une diminution de chaleur spécifique sont très-peu nombreux, et pour aucun d'eux cette diminution n'atteindrait $\frac{1}{1000}$, en sorte qu'elle est beaucoup au-dessous de la limite des erreurs d'observation. Il est donc fort probable que la chaleur spécifique des solutions salines augmente toujours avec la température.

La moyenne des résultats obtenus montre aussi, comme on pouvait le prévoir, que cette augmentation est d'autant plus grande que les solutions sont plus concentrées.

On remarquera d'ailleurs que ces chiffres n'expriment pas en réalité l'accroissement absolu de la chaleur spécifique, mais la quantité dont cet accroissement surpasse celui de l'eau, puisque mes expériences donnent toujours la chaleur spécifique des solutions, comparée à celle de l'eau entre les mêmes limites de température.

Mais, à côté de ces observations générales, ces expériences prouvent que l'accroissement de la chaleur spécifique est très-rapide pour certaines solutions. Ce fait est surtout remarquable pour le sulfate de cuivre, et il m'est impossible de l'attribuer à une erreur, car j'ai fait 3 fois, à trois époques différentes, la série entière des déterminations relatives à ce sel, dans les deux conditions de température, et je suis toujours retombé sensiblement sur les mêmes nombres dont j'ai indiqué la moyenue.

Cherchons maintenant, en nous appuyant sur l'ensemble de ces observations, à répondre aux deux questions que nous avons posées au début de ce Mémoire.

Il est impossible de méconnaître un certain degré de parallélisme dans les diverses séries de sels. Les bases se rangeraient le plus souvent à peu près dans le même ordre; mais, cependant, on rencontre de très-nombreuses exceptions à cette règle.

Ainsi, tandis que les solutions d'acide chlorhydrique et d'acide azotique présentent des chaleurs spécifiques inférieures à celles des sels alcalins corespondants, c'est l'inverse qui a lieu pour les acides sulfurique, chromique, oxalique et acétique. Tandis que les divers azotates de la série magnésienne ne diffèrent les uns des autres que de quantités insignifiantes et qu'il en est de même pour les sulfates des mêmes bases, nous voyons au contraire de très-grandes différences pour leurs chlorures et leurs acétates. Les chaleurs moléculaires du chlorure et de l'acétate de zinc surpassent de 20 à 40 unités celle des sels de soude correspondants; au contraire, celle du sulfate et de l'azotate de zinc sont inférieures de 15 à 30 unités à celle des sels de soude. Ces exemples suffisent pour montrer que les chaleurs spécifiques des solutions ne dépendent pas uniquement de la nature de l'acide et de la base des sels.

Pour avoir une connaissance plus précise de ces différences, et pour savoir quels sont les sels qui s'écartent le

plus, dans l'un ou l'autre sens, de la moyenne générale, j'ai fait le calcul suivant, dont je ne donnerai d'ailleurs que la conclusion.

En comparant successivement les sels de soude à ceux de toutes les autres bases, j'ai établi la différence moyenne de leurs chaleurs moléculaires. Comparant ensuite les chlorures aux autres sels de même base, j'ai déterminé également la différence moyenne résultant du remplacement des acides les uns par les autres. Connaissant ces différences (correspondant à ce que MM. Favre et Valson ont appelé les *modules des densités* pour les solutions salines), et partant des solutions de chlorure de sodium dont les chaleurs spécifiques peuvent être considérées comme bien connues, il est facile de calculer les chaleurs moléculaires que présenteraient les diverses solutions salines si tous les genres de sels formaient réellement sous ce rapport des séries régulières et parallèles. Comparant ensuite les valeurs ainsi calculées aux chaleurs moléculaires déterminées par l'expérience, j'arrive au résulat suivant :

Pour la moitié environ des sels que j'ai étudiés, les différences entre les chaleurs moléculaires réelles et les chaleurs calculées sur l'hypothèse précédente ne dépassent pas la limite des erreurs admissibles; mais il y a presque autant de cas où ces différences ne peuvent, en aucune façon, être attribuées à des erreurs d'observation, et l'on trouve à peu près autant de sels pour lesquels la chaleur moléculaire réelle dépasse la valeur moyenne que de ceux pour lesquels elle lui demeure inférieure.

Je citerai particulièrement les deux séries suivantes de substances, présentant les plus grands écarts :

En plus.	En moins.
$ZnCl^2$	H^2Cl^2
$CuCl^2$	H^2O, Az^2O^5

En plus.	En moins.
K^2O, Az^2O^5	CuO, Az^2O^5
H^2O, SO^3	ZnO, Az^2O^5
$H^2O, C^4H^6O^3$	ZnO, SO^3
$ZnO, C^4H^6O^3$	$K^2O, C^4H^6O^2$
$NiO, C^4H^6O^3$	K^2O, C^2O^3
H^2O, C^2O^3	$NiCl^2$
H^2O, CrO^3	NiO, Az^2O^5
Az^2H^8O, CrO^3	

Je dois ajouter que ces différences, rapportées aux chaleurs moléculaires, sont à peu près du même ordre de grandeur pour les solutions à 50, 100 et 200 équivalents d'eau; par conséquent, en réalité, si on les rapportait aux chaleurs spécifiques de ces solutions, elles correspondraient à des écarts 4 fois plus considérables pour les premières que pour les dernières. Ce fait prouve bien qu'elles ne sont point dues à des erreurs d'expériences.

D'ailleurs l'inspection du tableau précédent me paraît établir suffisamment que la cause de ces anomalies ne peut être cherchée dans la tendance plus ou moins prononcée de certains sels à se combiner avec l'eau, de manière à former des hydrates définis cristallisables, car on ne voit pas de différence bien marquée sous ce rapport entre les deux séries de sels indiquées dans ce tableau et caractérisées par le sens inverse dans lequel elles s'écartent de la moyenne. On peut encore citer, à l'appui de cette observation, les faits suivants :

La différence entre les chaleurs moléculaires du sulfate et du chlorure de potassium est exactement la même que celle qu'on observe entre le sulfate et le chlorure de sodium, bien que le sulfate de potasse soit anhydre, tandis que celui de soude prend 10 équivalents d'eau de cristallisation.

Il y a identité presque absolue de chaleur moléculaire pour les solutions de sulfate et de chromate de potasse, et

de même pour celles d'acide sulfurique et d'acide chromique. Or, si les deux sels de potasse sont également caractérisés comme sels anhydres, il est difficile au contraire de trouver deux corps plus différents l'un de l'autre, quant à leur affinité pour l'eau, que les deux acides, car l'acide chromique cristallise à l'état anhydre par la simple évaporation de ses dissolutions dans l'air sec à la température ordinaire.

Nous pouvons donc conclure, en résumé, que la chaleur spécifique des solutions dépend, en grande partie, de la nature des acides et des bases des sels, mais qu'elle n'en dépend pas uniquement, en sorte qu'on ne peut pas la calculer d'après leur composition. Elle peut être modifiée d'une manière assez importante par d'autres causes, spéciales à chaque sel et dont la nature demeure encore inconnue. Ces causes ne paraissent pas en rapport avec la tendance plus ou moins grande des sels à se combiner avec l'eau pour former les hydrates définis et cristallisables.

Mes expériences confirment, pour la plupart des sels, l'observation faite par tous les auteurs qui se sont occupés du même sujet, savoir que les chaleurs spécifiques des solutions salines sont fort inférieures à la somme des chaleurs spécifiques de leurs éléments (sels et eau séparés). Cependant elles établissent que ce n'est point une loi générale, car la plupart des acétates présentent une relation inverse, particulièrement ceux de zinc, de plomb et de nickel. Les solutions d'acide acétique présentent la même anomalie, et ce fait est d'autant plus remarquable que, dans ce cas, nous pouvons réellement comparer la chaleur spécifique des solutions à celle des éléments pris eux-mêmes à l'état liquide, tandis que, pour les sels proprement dits, on ne peut introduire dans le calcul de la somme que la chaleur spécifique des sels solides.

Dans le premier Mémoire que j'ai publié sur les chaleurs

spécifiques des solutions (1), j'ai cherché à expliquer les différences considérables que l'on observe entre ces chaleurs et celles de leurs éléments, en supposant que les variations de température déterminent un changement dans la constitution chimique de ces solutions, changement qui entraîne un dégagement ou une absorption de chaleur. Cette chaleur, dégagée ou absorbée, tend à augmenter ou à diminuer l'élévation de température produite par la chaleur fournie au liquide par une source extérieure, et tend, par conséquent, à diminuer ou à augmenter sa chaleur spécifique apparente.

M. Berthelot a donné une autre explication de la diminution de chaleur spécifique des solutions (2). Il faudrait admettre, suivant lui, que la solution renferme le sel anhydre uni avec un certain nombre d'équivalents d'eau, et formant ainsi un ou plusieurs hydrates définis et dissociés, la proportion des plus hydratés croissant avec celle de l'eau, suivant des équilibres comparables à ceux des systèmes éthérés. Ailleurs il remarque, avec raison, que ces proportions doivent aussi varier avec la température. Il suppose, en second lieu, que l'eau de ces hydrates acquiert un état physique analogue à celui de l'eau de cristallisation dans les sels *solides,* c'est-à-dire que sa chaleur spécifique diminue de moitié. Le écarts observés pour les solutions salines, ne surpassant guère 45 unités, et étant même beaucoup moindres dans presque tous les cas, il suffirait, pour les expliquer, d'admettre que la proportion totale de l'eau, qui est réellement combinée au sel anhydre dans une solution étendue, s'élève au plus à 5 équivalents.

Je remarquerai d'abord, au sujet de cette théorie, qu'il faudrait, dans plusieurs cas, admettre l'existence d'hydrates renfermant une plus grande quantité d'eau que ne

---

(1) Voir *Archives,* novembre 1870.

(2) *Annales de Chimie et de Physique,* 5e série, t. IV, p. 43.

le suppose M. Berthelot. En effet, il ne faut pas comparer la chaleur spécifique de la solution à celle de l'eau seule, mais à la somme des chaleurs spécifiques de l'eau et du sel, et quand bien même on n'introduirait dans ce calcul que la chaleur spécifique des sels solides qui nous est seule connue, tandis qu'en réalité il faudrait sans doute y faire figurer celle des sels à l'état liquide qui serait notablement supérieure, on voit, par le tableau général de mes observations, que l'écart pour plusieurs chlorures peut aller jusqu'à 70 ou 80 unités (en évaluant en moyenne à 20 la chaleur spécifique moléculaire d'un chlorure). Il faudrait donc admettre des hydrates à 8 ou 9 équivalents d'eau. Je reconnais du reste que je ne vois dans ce fait aucune objection sérieuse, puisque nous connaissons des hydrates définis, cristallisés, renfermant une proportion d'eau plus considérable encore :

Deux objections plus sérieuses à mes yeux sont les suivantes :

Il semble difficile d'admettre que l'eau d'un hydrate dissous soit dans un état physique comparable à celui de l'eau solide, et d'un autre côté, si l'explication donnée par M. Berthelot est fondée, il semble que la diminution de chaleur spécifique des solutions devrait être en rapport avec la tendance des sels à se combiner avec l'eau. Or j'ai montré que l'on n'observe rien de pareil. C'est ainsi, pour en citer encore un exemple, que les solutions des sels de potasse ont une chaleur spécifique moléculaire inférieure à celle des sels de soude, et cependant les premiers ont bien moins de tendance à former des hydrates définis.

D'ailleurs cette explication ne serait applicable qu'aux sels dont les solutions présentent une diminution de chaleur spécifique; or il me paraît également difficile d'admettre que les acétates n'aient pas la faculté de former des combinaisons avec l'eau, comme les autres sels, lorsqu'ils entrent en dissolution, ou de supposer pour l'eau de ces

hydrates un état physique différent, et tel qu'elle présenterait une chaleur spécifique supérieure à celle de l'eau liquide.

Mais si je ne puis accepter complétement l'explication donnée par M. Berthelot, si je suis disposé à écarter l'idée d'un changement dans l'état physique et dans la chaleur spécifique de l'eau combinée au sel dans une solution, j'accepte au contraire entièrement une partie de cette explication où je trouve une expression plus claire et plus précise de l'idée un peu vague que j'avais moi-même émise.

C'est l'existence de ces hydrates définis et dissociés dont la proportion varierait avec celle de l'eau et avec la température. En effet, si une élévation de température entraîne la dissociation d'une partie de ces hydrates, il doit nécessairement arriver que ce changement dans la constitution chimique de la solution détermine un dégagement ou une absorption de chaleur qui doit diminuer ou augmenter sa chaleur spécifique apparente.

On conçoit, d'ailleurs, que cet effet doit aller en diminuant à mesure que la solution renferme une moindre proportion de ces hydrates, c'est-à-dire à mesure que la température s'élève, ce qui explique l'augmentation assez rapide de chaleur spécifique que mes expériences ont constatée.

Objectera-t-on peut-être qu'il faudrait alors admettre que, dans la plupart des cas, la dissociation de ces hydrates entraînerait un dégagement de chaleur, et qu'il est peu probable que leur formation se fasse avec absorption de chaleur?

Je ne trouve pas cet argument bien concluant. Un sel, en se dissolvant dans l'eau, dégage d'autant plus de chaleur, ou en absorbe d'autant moins, que la dissolution a lieu à une température plus élevée. Ce fait, signalé, il y a vingt-cinq ans, par M. Person, a été vérifié récemment par un grand nombre d'expériences très-exactes de M. Berthelot. D'un autre côté, la chaleur spécifique de sa solution

est inférieure à celle de l'eau et du sel séparés. Ces deux faits sont absolument corrélatifs l'un de l'autre. Mais lequel des deux doit être considéré comme la cause, lequel comme l'effet? Pour moi, je suis disposé à croire que la diminution de chaleur spécifique des solutions n'est que la conséquence du dégagement de chaleur résultant de la dissociation des hydrates définis qui y sont contenus.

Tous les chimistes, je crois, admettent que les alliages métalliques présentent une constitution chimique tout à fait semblable à celle des solutions aqueuses. Cependant, comme l'a montré M. Regnault, ils n'offrent point la même diminution de chaleur spécifique. Si l'explication que je soutiens est exacte, la cause de cette différence est facile à comprendre, puisqu'il ne peut y avoir dissociation de ces alliages tant qu'ils demeurent au-dessous de leur point de fusion.

J'ai encore à signaler quelques observations sur les chaleurs spécifiques des dissolutions de quelques mélanges de sels. J'ai choisi des sels non susceptibles de se décomposer, mais dont les uns paraissent sans action réciproque, tandis que d'autres peuvent former des sels doubles. Le tableau suivant résume les comparaisons que l'on peut établir entre les chaleurs spécifiques de ces solutions et celles des solutions des sels simples qui entrent dans leur constitution.

	Dissolutions séparées.			Dissolutions mélangées.		
	Chaleurs moléculaires.		Somme.	Ch. spéc.	Ch. mol.	Tempér.
Na^2Cl^2	+ 50 Aq	893	1808	0,8810	1814	20°-50°
Na^2O, SO^3	+ 50 Aq	915				
Na^2Cl^2	+100 Aq	1783	3583	0,9300	3589	id.
Na^2O, SO^3	+100 Aq	1800				
K^2Cl^2	+100 Aq	1760	3530	0,8994	3530	17-22
K^2O, SO^3	+100 Aq	1770				
K^2Cl^2	+200 Aq	3555	7115	0,9443	7104	id.
K^2O, SO^3	+200 Aq	3560				
Na^2Cl^2	+ 50 Aq	883	1769	0,8560	1769	21-53
K^2Cl^2	+ 50 Aq	876				

	Dissolutions séparées.			Dissolutions mélangées.		
	Chaleurs moléculaires.		Somme.	Ch. spéc.	Ch. mol.	Tempér.
Na^2Cl^2	+100 Aq	1783	3548	0,9137	3552	21°-53°
K^2Cl^2	+100 Aq	1765				
Na^2Cl^2	+200 Aq	3577	7135	0,9563	7140	id.
K^2Cl^2	+200 Aq	3558				
K^2O, SO^3	+100 Aq	1770	3542	0,9096	3542	20-25
MgO, SO^3	+100 Aq	1772				
K^2O, SO^3	+200 Aq	3560	7112	0,9495	7116	id.
MgO, SO^3	+200 Aq	3552				
K^2O, SO^3	+100 Aq	1770	7206	0,9344	7212	24-28
$Al^2O^3, 3SO^3$	+300 Aq	5436				
K^2O, SO^3	+200 Aq	3560	14393	0,9667	14420	id.
$Al^2O^3, 3SO^3$	+600 Aq	10833				

On voit que les différences entre les chaleurs moléculaires des solutions et celles de leurs mélanges sont très-faibles, ne dépassant pas sensiblement l'ordre des erreurs dont ces déterminations sont susceptibles. Cette remarque s'applique aussi bien aux sels susceptibles de se combiner pour former des sels doubles qu'à ceux qui n'ont pas cette propriété.

Toutefois on ne pourrait pas généraliser cette conclusion, qui ne s'appuie que sur un trop petit nombre d'exemples; en tout cas, elle ne pourrait être étendue aux sels acides. J'ai montré, en effet, dans un Mémoire précédent, que la chaleur moléculaire d'une solution de bisulfate de soude surpasse notablement celle de ses éléments [1].

---

[1] *Archives*, novembre 1870.

Les rectifications que mes nouvelles expériences m'ont conduit à apporter à la chaleur spécifique des solutions de sulfate de soude rendent cette différence plus grande encore que je ne l'avais supposé. On aurait en effet :

	H^2O, SO^3.	Na^2O, SO^3.	Somme.	$Na^2O, H^2O, 2SO^3$.
50 Aq	914	912	1826	1866
100 Aq	1812	1796	3608	3646
200 Aq	3604	3583	7187	7230

SUR LE RADIOMÈTRE DE M. W. CROOKES.

[Extrait par M. Bertin [1]].

M. Crookes a mesuré, avec une balance de torsion, la force nécessaire pour retenir les palettes du radiomètre quand elles sont exposées à l'action d'une bougie placée à 15 centimètres, et il a trouvé que cette force devait faire équilibre à une pression de $\frac{1}{100}$ de milligramme par centimètre carré, c'est-à-dire $\frac{1}{100000}$ de la pression atmosphérique [2]. MM. Dewar et Tait étaient arrivés à un résultat deux fois plus grand pour le cas où la bougie était remplacée par une lampe de magnésium [3]. On voit donc que la force qu'il s'agit d'expliquer est extrêmement faible.

M. Stoney [4] croit qu'il n'est pas besoin de recourir à de nouvelles hypothèses pour trouver la cause de cette faible pression, et qu'elle est une conséquence des lois connues. Son explication n'est que le développement de la théorie de Reynolds, que nous avons exposée; mais il y a introduit des considérations qui lui sont propres. Suivant lui, l'échauffement de la face noire ne se communique pas à toute la masse du gaz restant dans l'appareil, mais seulement à une couche de très-faible épaisseur. C'est seulement dans cette couche que les molécules gazeuses se meuvent avec un excès de vitesse qu'elles doivent à leur excès de température. S'il y a de l'air dans le radiomètre, cet excès de vitesse se perdra par le choc des molécules chaudes contre les molécules froides : il en résultera bien dans la masse une augmentation de pression, mais celle-ci se transmettra aux deux côtés de l'ailette, qui restera immobile. Il n'en sera plus de même dans le vide; car il est naturel

---

(1) Suite de la page 288.

(2) *Engineering* du 18 février 1876.

(3) *Archives de Genève*, t. LIV, p. 200.

(4) *Philosophical Magazine*, 5e série, t. I, p. 177 et 305.

d'admettre que la couche échauffée y sera plus étendue. Son épaisseur pourra même devenir plus grande que le rayon du vase : dans ce cas l'équilibre de pression ne pourrait plus s'établir et le choc des molécules gazeuses contre l'ailette produirait tout son effet.

Il en résulterait que la sensibilité d'un radiomètre doit varier avec les dimensions de l'ampoule ; mais cette conclusion n'est pas confirmée par l'expérience.

Le dernier numéro du *Philosophical Magazine* contient encore une Note du professeur Challis sur le radiomètre [1]. Il y renvoie à ses Mémoires antérieurs.

M. Elie Wartmann a publié récemment des observations radiométriques intéressantes [2] ; elles ont porté sur deux radiomètres de Geissler d'inégale sensibilité. Il a pu obtenir une rotation inverse en concentrant les rayons de lumière sur les palettes blanches, pendant que les autres étaient cachées par un écran. Il a pu aussi obtenir l'équilibre en soumettant les deux faces d'une même palette à des radiations d'intensités différentes.

Placés dans l'eau à 12 degrés, les radiomètres se comportent comme dans l'air, mais à 60 degrés ils deviennent insensibles.

Les plus fortes étincelles de la bobine d'induction ne les impressionnent pas ; mais ils sont facilement mis en mouvement par les corps électrisés.

Les expériences de M. Wartmann l'ont confirmé dans l'opinion que les mouvements du moulinet doivent être attribués à la dilatation du gaz sous de faibles pressions ; mais il me semble qu'en ce moment toute théorie est prématurée, et qu'il faut d'abord bien étudier les phénomènes très-variés que présente le radiomètre : c'est ce que je ferai dans un prochain article.

---

(1) 5e série, t. I, p. 395-398.
(2) *Archives de Genève*, t. LV, p. 313-318 (mars 1876).

VÉGÉTATION DU MAIS COMMENCÉE DANS UNE ATMOSPHÈRE EXEMPTE D'ACIDE CARBONIQUE;

Par M. BOUSSINGAULT.

Lorsqu'une graine est placée dans un sol humide, le premier symptôme de la vie végétale, la germination, ne tarde pas à se manifester. La radicule apparaît d'abord, puis la tigelle; la gemmule se tuméfie et, de ses lobes, sortent des feuilles à l'état rudimentaire. En suivant le germe pendant ces évolutions, on constate que de l'oxygène de l'air est transformé en acide carbonique. Bientôt la tige porte des feuilles colorées en vert. L'appareil aérien est constitué pour remplir une fonction opposée à celle de l'appareil souterrain, la racine. En effet, les feuilles, pendant le jour, prélèvent du carbone sur l'atmosphère; aussi l'organisme augmente-t-il de poids. En l'absence de la lumière, c'est le contraire qui a lieu; les feuilles mêmes perdent du carbone comme en perdent l'embryon et les racines. Aussi une plante, durant son existence, est-elle soumise à deux forces antagonistes, mais inégales, tendant, l'une à lui enlever, l'autre à lui fournir de la matière. Dans l'obscurité, seule, la force éliminatrice persiste. Ainsi des pois, du froment, mis à germer dans une chambre noire, ont donné, en six semaines, la température étant de 15 à 20 degrés, des plants grêles, rampants, à peine colorés, gorgés d'eau et ne renfermant pas au delà des 0,40 du carbone initial de la graine.

L'indice de l'assimilation, de l'accroissement, est donc, dans les végétaux supérieurs, la coloration des feuilles, en un mot, l'apparition de la chlorophylle. De ces faits que

j'ai dû rappeler sommairement, il résulte que, la lumière n'agissant qu'en présence de l'acide carbonique, une plante dans une atmosphère exempte de ce gaz devrait se comporter comme si elle était plongée dans l'obscurité. Cependant, dans cette situation, il est telle semence qui donne naissance à un végétal portant des feuilles colorées en vert et, dans une certaine limite, se développant comme à l'air libre, source intarissable d'acide carbonique. On doit alors se demander comment s'accomplit cette végétation, comment s'organisent les tiges, les feuilles dans un milieu privé de carbone? L'expérience que je vais décrire répondra, je crois, à cette question.

Dans un flacon plein d'air privé d'acide carbonique, d'une capacité de 10 litres, fermant à l'meri, au fond duquel on avait déposé une couche de sable quartzeux, lavé, calciné, humecté ensuite avec de l'eau distillée et bouillie pour en expulser les gaz, on a mis deux grains de maïs pesant ensemble $0^{gr},846$.

Deux autres graines de même origine, du poids de $0^{gr},885$, ont été analysées.

I. — *Dosage de l'eau.*

	gr
Graines	0,885
Après dessiccation	0,777
Eau	0,108

On trouva, pour la composition du maïs sec :

	gr
Carbone	0,4447
Hydrogène	0,0636
Oxygène	0,4583
Azote	0,0154
Cendre	0,0180
	1,0000

Le 1er août, on avait introduit dans le flacon les deux graines pesant $0^{gr},846$; desséchées, elles eussent pesé $0^{gr},7428$ et auraient contenu :

	gr
Carbone	0,3303
Hydrogène	0,0473
Oxygène	0,3404
Azote	0,0114
Cendres	0,0134
	0,7428

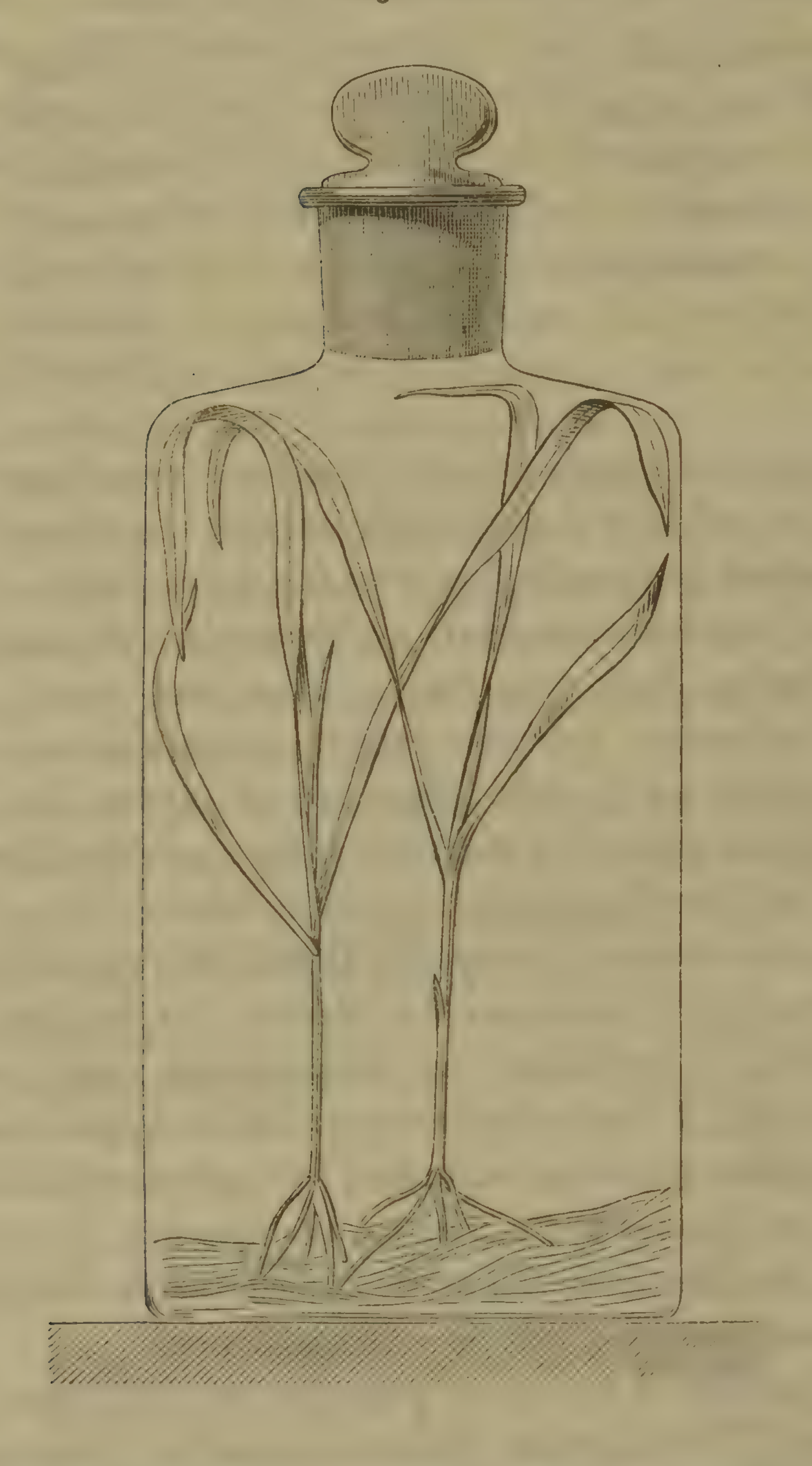
Les graines commencèrent à germer deux jours après avoir été enfouies dans le sable humide. Les plants se développèrent comme ils l'eussent fait à l'air libre.

Le 15 septembre au matin, chaque plant de maïs portait trois feuilles bien constituées, d'un vert foncé, et une feuille naissante. Les tiges avaient 24 centimètres de hauteur. Ainsi qu'il arrive dans un sol pauvre, les racines prirent une extension extraordinaire; une des fibres, détachée du chevelu, mesurait 40 centimètres. On ne voyait aucune moisissure. La capacité limitée de l'appareil devint un obstacle à l'extension du végétal; les feuilles, à leur extrémité, se repliaient sur elles-mêmes, ainsi que l'indique la *fig.* 1. Les substances minérales appartenant aux semences devaient être utilisées; la végétation eût bientôt langui, et il serait arrivé ce que, maintes fois, j'ai observé, qu'un des plants, en mourant, aurait servi d'engrais au plant survivant. On mit fin à l'expérience.

Des graines il ne restait plus que les épidermes vides; l'amidon, l'huile grasse, l'albumine qui en remplissaient les cellules avaient été modifiés ou brûlés par une sorte de combustion respiratoire, et c'est sur l'un des produits de cette combustion, l'acide carbonique, que les feuilles pourvues de chlorophylle avaient agi pour en réintégrer

le carbone dans l'ensemble de l'organisme qu'elles créaient avec le concours de la lumière. C'est ce qu'établit nette-

Fig. 1.



ment la composition de la récolte mise en regard de la composition des semences.

Les plants, après dessiccation à l'étuve, ont pesé $0^{gr},6894$.

Par leur combustion, on a obtenu :

Acide carbonique .	1gr,117	= Carbone.....	0gr,3046
Eau.............	0,3845	= Hydrogène...	0,0487
Cendres.........			0,0138
Azote (1).......			0,0114
Oxygène (par différence)...			0,3109
			0,6894

Comparant la composition des plants secs à celle des graines sèches, on a :

		Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.	Azote.	Cendres.
Grains....	0gr,7428	0gr,3303	0gr,0473	0gr,3404	0gr,0114	0gr,0134
Plants....	0,6894	0,3046	0,0487	0,3109	0,0114	0,0138
Différence.	−0,0534	−0,0257	+0,0014	−0,0295	0,0000	+0,0004

Durant cette végétation, il n'y a pas eu acquisition, mais perte de matière. On a dosé dans les plants développés en six semaines 0gr,0257 de carbone de moins que dans les graines. Il était resté, par conséquent, 4 centimètres cubes de gaz acide carbonique dans l'air ambiant ou dans l'eau imprégnant le sol et le tissu végétal. Il paraît évident que si, au lieu d'enlever les plantes de l'appareil le matin du 15 septembre, on les eût enlevées le soir, la perte en carbone aurait été moindre, parce que les feuilles en eussent assimilé pendant toute la durée du jour.

Ce que montre clairement cette expérience, c'est qu'une graine placée dans un sol stérile supportant une atmosphère stérile constitue d'abord, en germant, une atmosphère fertile, c'est-à-dire une atmosphère renfermant du carbone, au sein de laquelle, avec le concours de la lu-

(1) Ne disposant que de peu de matière, on n'a pu doser l'azote dans les plants de maïs; on a supposé que dans la récolte il entrait la même quantité d'azote que dans les graines.

mière, les feuilles organisent de la chlorophylle et ensuite des matières amylacées et saccharines.

Dans une végétation normale, les feuilles ne se bornent pas à pourvoir la plante de carbone, centre et, en quelque sorte, pivot de tous les principes immédiats; par l'aspiration qu'occasionne leur transpiration, elles amènent dans le végétal l'eau et les substances fertilisantes disséminées dans le sol : l'azote assimilable des nitrates et de l'ammoniaque, les bases alcalines, les phosphates. Il y a plus, ainsi que j'ai pu le reconnaître, les feuilles absorbent les composés ammoniacaux concrets dissous dans la rosée déposée à leur surface, et, d'après les récents travaux de M. Schlœsing, les vapeurs ammoniacales répandues dans l'air.

Les plantes récoltées après une végétation commencée dans une condition anormale devaient renfermer du sucre interverti et de la saccharose, puisqu'on a trouvé ces sucres dans des plants de maïs venus dans les mêmes circonstances. C'est que ces végétaux, malgré la faiblesse de leur constitution, étaient verts et complétement organisés. Or on sait, par des observations dues aux physiologistes les plus éminents, et je citerai Mohl, Nägeli, Hofmeister, Sachs, que les feuilles pourvues de granules de chlorophylle, exposées à la lumière, au contact de l'acide carbonique et de l'eau, donnent naissance à de l'amidon, à des sucres et autres substances analogues, telles que la mannite, la lactine, en même temps qu'à une émission d'oxygène. La présence ou l'absence de protoplasma coloré en vert établit donc réellement deux ordres de cellules : celles qui introduisent de la matière dans l'organisme, celles qui n'en introduisent pas, mais dans lesquelles les principes formés sous la double influence de la chlorophylle et de la lumière subissent, ainsi que les albuminoïdes, de profondes modifications, soit par oxydation, soit par l'intervention de ferments diastasiques. J'irai plus loin, en ad-

mettant que les changements accomplis dans les cellules végétales dépourvues de chlorophylle ont lieu aussi dans les cellules épidermiques et dans les fluides du règne animal : c'est pourquoi le foie, les poumons, le sang, le lait contiennent de la graisse, des sucres, de l'inosite, du glycogène découvert par notre illustre confrère, M. Claude Bernard, et dont les propriétés, comme la composition, sont celles de l'amidon. Enfin, du manteau des crustacés, des arachnides, on retire de la cellulose (1).

Ces substances procèdent vraisemblablement des principes constitués dans la feuille, et dans une cellule sans chlorophylle, dans une cellule animale, la saccharose peut devenir du sucre interverti; l'amidon, un corps gras; le glucose, de la dextrine; mais ces cellules ne sauraient engendrer aucune de ces substances; entendant ici par création la faculté de faire entrer dans les êtres qui végètent ou qui respirent des éléments inertes, des éléments minéraux empruntés à l'air, à l'eau, à la terre. Cette puissance créatrice, seul, le végétal la possède. C'est ce que nous avons exprimé, M. Dumas et moi, en disant : « Les animaux ne créent pas, ils transforment uniquement les principes élaborés par les plantes.

Sans doute, il est des plantes d'un ordre inférieur qui n'ont nul besoin de chlorophylle, ni de la radiation solaire, pour édifier les matériaux que l'on trouve dans les êtres supérieurs du règne végétal; mais il n'est aucune cellule vivante, si elle ne possède la faculté de dissocier le gaz acide carbonique, qui puisse constituer de toutes pièces un principe immédiat carboné. Il est d'ailleurs facile de prouver que le rôle du protoplasma coloré en vert, que

---

(1) Dans le sang d'oiseaux, la moyenne de 12 dosages a été de 0,005 de graisse. La nature de l'alimentation n'a pas eu d'influence sur les proportions des matières grasses. Le maximum 0,007 a été fourni par le sang d'un pigeon privé de nourriture depuis plusieurs jours.

l'on considère comme l'organe de l'assimilation dans les feuilles fonctionnant à la lumière, s'étend indirectement, mais s'étend certainement aux organes des plantes dépourvues de chlorophylle et vivant dans l'obscurité.

Afin d'être compris, je dois prendre la question d'un peu haut et, pour point de départ, le résultat d'une expérience heureuse, exécutée en 1856, il y a vingt ans.

Deux graines d'*Helianthus argophyllus* avaient été déposées dans du sable quartzeux préalablement calciné, humecté ensuite avec de l'eau distillée. On incorpora au sol du nitrate de potasse, du phosphate de chaux basique, des cendres blanches siliceuses obtenues de la combustion du foin de prairie. En quatre-vingt-douze jours, les tiges, les feuilles, les fleurs des deux plants acquirent les mêmes dimensions, la même vigueur que celles d'un *Helianthus* cultivé sur la plate-bande d'un jardin pour avoir un terme de comparaison.

En terminant le récit de cette observation, je faisais remarquer combien il était curieux de voir une plante germer, mûrir, en un mot parvenir à un développement normal, quand ses racines fonctionnaient dans du sable, contenant à la place des débris organiques en voie de décomposition, de putréfaction, qu'on rencontre dans une terre végétale fertile, des sels d'une grande pureté tirés du règne minéral, et, sans autres auxiliaires, croître progressivement, en assimilant le carbone de l'atmosphère, en organisant, avec le radical de l'acide nitrique, de l'albumine, de la caséine, c'est-à-dire les principes azotés du lait, du sang, de la chair musculaire.

A la vérité, des plantes pouvant vivre à l'obscurité sont aptes à produire les mêmes matières carbonées (à l'amidon près) que celles qui ont besoin du concours de la lumière, mais cette production se réalise dans des conditions bien différentes. Dans un cas, le carbone a pour origine l'acide carbonique de l'air; dans l'autre, un être organisé vivant

ou mort. En d'autres termes, les plantes sans chlorophylle, telles que les champignons, les cellules de levûre, les mucédinées, sont des parasites dont l'existence dépend d'un organisme qui leur est étranger. Lorsque le parasite envahit un végétal vivant, on conçoit qu'il y prélève tout ce dont il a besoin; mais, s'il est établi sur un végétal mort, on serait embarrassé pour expliquer comment il trouve les substances azotées nécessaires à sa croissance, si les recherches classiques de M. Pasteur n'avaient appris que la formation, l'accroissement de la cellule des ferments ne dépendent pas nécessairement des matières albumineuses et qu'il suffit qu'un composé carboné, le sucre par exemple, soit en relation avec un sel à base d'ammoniaque pour qu'il y ait dans la cellule apparition de protoplasma : ainsi un champignon puiserait, par son mycélium pénétrant dans des détritus de végétaux ou d'animaux, des sels ammoniacaux et d'autres principes formés par des organismes antérieurs.

Dans la végétation accomplie en dehors de la lumière, les cellules de la levûre de bière transforment le sucre en alcool, en acide carbonique, en acide succinique, en glycérine, en même temps que, par l'albumine que contient le liquide en fermentation, par les substances minérales introduites avec le ferment, de nouvelles cellules prennent naissance. C'est dans le cours de ces recherches que M. Pasteur a fait voir, par une expérience des plus ingénieuses, que la matière albumineuse du milieu pouvait être remplacée par un autre corps azoté, par de l'ammoniaque.

C'est ainsi que les globules de levûre se multiplient dans de l'eau tenant en dissolution du sucre, des cendres de levûre apportant des phosphates et d'autres sels alcalins, du tartrate d'ammoniaque. C'est encore ainsi que M. Raulin a obtenu en quelques jours une abondante récolte d'*Aspergillus*, en projetant quelques spores de cette mucédinée dans de l'eau tenant en solution du sucre

candi, du tartrate d'ammoniaque et en outre des phosphates alcalins et terreux, de la silice, de très-faibles doses d'oxyde de fer et de zinc.

De ces observations on a tiré naturellement cette conséquence que les globules de levûre, les mucédinées, en un mot, les parasites atteignent un complet développement dans un milieu artificiel ne renfermant autre chose que des composés chimiques définis et cristallisés.

A la première vue, on pourrait croire qu'il y a identité dans ces résultats et celui fourni par la culture de l'*Helianthus argophyllus*. La différence est grande cependant. L'*Helianthus* a pris tous ses éléments carbonés constitutifs dans ce qu'on peut appeler le *monde extérieur :* le carbone, dans l'atmosphère ; l'hydrogène, l'oxygène dans l'eau. Les parasites, au contraire, ont pris le carbone dans des substances qui, tout en ayant une composition chimique définie, tout en étant cristallisées, proviennent néanmoins d'un organisme végétal ; car, en définitive, le sucre, l'acide tartrique, intervenus dans les expériences de MM. Pasteur et Raulin, ont été indubitablement formés dans une plante à chlorophylle, sous l'influence de la radiation solaire ; leur carbone, et l'on peut en dire autant du carbone appartenant aux débris, aux détritus des végétaux ou des animaux sur lesquels vivent les champignons, les moisissures, dérive, par conséquent, de l'acide carbonique de l'atmosphère. L'existence de ces parasites dans un lieu obscur où leurs cellules forment des principes immédiats semblables à ceux produits à la clarté du jour par les plantes à protoplasma vert, loin d'être une exception, est, comme on l'a dit, une confirmation des rapports nécessaires de la lumière avec la végétation. Je termine par cette réflexion : Si la radiation solaire cessait, non-seulement les plantes à chlorophylle, mais encore les plantes qui en sont dépourvues, disparaîtraient de la surface du globe.

Tout en reconnaissant que la décomposition du gaz acide carbonique par la chlorophylle est le fait capital de la vie végétale, M. Pasteur n'admet pas que la formation des substances organiques d'un ordre supérieur soit nécessairement subordonnée à l'action de la lumière. L'existence des grands végétaux deviendrait impossible à l'obscurité; celle de certains êtres inférieurs pourrait persister; M. Pasteur donne, comme exemple, des cellules se développant aux dépens de produits qu'on obtient de simples réactions chimiques. Je citerai textuellement les paroles que cet éminent observateur prononça après avoir entendu la lecture de mon Mémoire :

« Une graine impondérable de *mycoderma aceti,* déposée dans un milieu minéral où l'aliment carboné unique est une substance organique très-éloignée de l'organisme, puisque cette substance est de l'alcool, fournit un poids de matière organique quelconque, formée des principes immédiats les plus variés et, qu'on le remarque bien, infiniment plus complexes que l'aliment carboné, l'alcool, dont tout le carbone de ces principes est sorti sous l'influence de la vie de la semence [1]. »

A cela je réponds, en restant strictement dans les limites d'une question de Physiologie, que les faits rapportés par M. Pasteur rentrent dans la règle générale; car l'acide acétique développé dans le milieu où fonctionnait le *mycoderma* venait de l'alcool; or cet alcool dérivait de sucre constitué par une plante à chlorophylle exposée au soleil; d'où il suit que le carbone de ce sucre, comme celui des autres matières carbonées apparues pendant la fermentation acétique, avait été séparé de l'acide carbonique atmosphérique par l'action de la lumière [2].

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* séance du 10 avril 1876.

[2] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* séance du 24 avril 1876.

RECHERCHES SUR LES FERROCYANURES

(TROISIÈME MÉMOIRE);

PAR M. WYROUBOFF.

Dans mes deux premiers Mémoires ([1]), j'ai étudié les ferrocyanures solubles, tant au point de vue de leur composition que de leur forme géométrique. Je me propose aujourd'hui de compléter cette étude par l'examen chimique des ferrocyanures insolubles que j'ai pu préparer.

Dès le début de ces recherches, je me suis aperçu que la plupart des formules des ferrocyanures qu'on trouve dans les ouvrages classiques étaient inexactes, qu'elles étaient basées sur des vues théoriques bien plus que sur des données analytiques, et que l'histoire des ferrocyanures était tout entière à faire. Je me suis donc surtout préoccupé de la pureté des produits et de l'exactitude des dosages, choses souvent fort délicates avec des composés la plupart du temps très-instables, et qui m'ont présenté plus d'une fois de grandes difficultés analytiques.

Je ne me dissimule pas les lacunes de mon travail : bien des points restent à éclaircir, bien des réactions à expliquer; mais tel quel, il offre de nombreux matériaux qui ont l'avantage d'avoir été rassemblés sans préoccupation de faire triompher telle ou telle théorie, et fixe les principaux faits de l'histoire des ferrocyanures.

Dans ce travail long et pénible, j'ai été aidé par deux collaborateurs : d'abord par M. Sergent, alors interne des hôpitaux, établi maintenant comme pharmacien à Montbard, ensuite par M. Villejean, interne des hôpitaux. Je

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVI, p. 280, et 4e série, t. XXI, p. 271.

leur exprime ici ma gratitude, au premier surtout, car c'est à sa collaboration dévouée que je dois d'avoir pu mener à bien cette entreprise.

Je me sers, dans ce Mémoire, de la notation atomique, non pas que je la tienne pour l'expression de la vérité ou pour plus pratique, mais parce qu'elle est admise maintenant par l'immense majorité des chimistes. A l'égard des ferrocyanures, elle a des avantages et des inconvénients, comme toutes les notations; on verra des exemples dans lesquels la notation des équivalents simplifie beaucoup les choses. Je me suis abstenu pourtant d'indiquer, par des signes spéciaux, les atomicités, parce qu'elles n'expliquent en réalité rien du tout, un métal pouvant avoir plusieurs atomicités, suivant le composé où il se trouve, ou même deux atomicités distinctes dans un même composé (comme dans le bleu de Prusse), et qu'ils surchargent beaucoup les formules. Je désigne partout, pour abréger, le radical (Cy^6Fe) par Cfy.

Je préparais mes sels par double décomposition avec un ferrocyanure soluble, généralement avec le ferrocyanure de potassium, qu'on peut avoir très-pur, et un sel métallique; je me suis servi aussi de l'acide ferrocyanhydrique. J'indique du reste toujours le mode de préparation du sel. Tous les sels dont je donne l'eau ont été séchés dans le vide sur l'acide sulfurique. Quant aux procédés analytiques, je me suis servi, partout où j'ai pu, d'une méthode fort simple. Elle consiste à déplacer le métal par de la potasse ou de l'ammoniaque; on le recueille sur un filtre et on le pèse; la liqueur filtrée qui contient un ferrocyanure soluble est additionnée d'acide sulfurique et le fer dosé au permanganate de potasse, lorsqu'on ne veut avoir que le fer, ou bien évaporée, le résidu calciné et repris par l'eau lorsqu'on veut doser le fer et la potasse. Dans ce dernier cas, c'est l'ammoniaque qu'il faut naturellement employer pour décomposer le ferrocyanure.

Le dosage au permanganate, qui transforme le ferrocyanure en ferricyanure, est fort exact, à condition d'ajouter une grande quantité d'acide sulfurique et une trace de perchlorure de fer. La liqueur prend alors une teinte verdâtre, et l'on arrête l'opération quand cette teinte disparaît et que la liqueur devient jaune. Il faut avoir soin également de titrer le permanganate, non pas avec du sulfate ferreux ammoniacal, mais avec du ferrocyanure de potassium recristallisé; j'ai toujours trouvé entre les titres obtenus par ces deux procédés une légère différence, assez sensible pour vicier les résultats. Le fer se dosant avec une grande précision, je calculais d'après lui la quantité de cyanogène; l'eau était obtenue par différence.

On trouvera, dans le courant du Mémoire, les procédés spéciaux que j'ai été quelquefois obligé d'employer. Les chiffres que je donne sont toujours des moyennes d'un grand nombre de dosages très-concordants.

J'ai disposé les ferrocyanures décrits par ordre alphabétique, aucune classification rationnelle n'étant possible. Les formules compliquées de plusieurs d'entre eux, la composition très-différente de sels appartenant aux métaux les plus voisins (zinc et cadmium, fer et nickel, étain et titane), et la composition identique de sels appartenant aux métaux très-dissemblables (zinc et uranium, nickel et titane) déroutent toutes les comparaisons et empêchent tout groupement.

1. *Ferrocyanure d'aluminium.*

$Cfy^3Al^4, 17H^2O.$

On l'obtient en mélangeant des solutions chaudes et concentrées de prussiate jaune et d'un sel d'alumine, l'alun par exemple. Il se dépose au bout de quelque temps sous forme d'un précipité gélatineux d'un blanc un peu bleuâtre, et il peut être assez facilement lavé; il est pourtant un peu soluble dans l'eau pure.

Après dessiccation, il prend l'aspect corné et ressemble beaucoup au chlorure d'argent fondu. L'acide chlorhydrique le dissout un peu, mais en le décomposant en partie.

M. Tissier [1] a déjà obtenu et analysé ce sel, mais il n'a pas donné l'eau, son procédé d'analyse consistant à calciner préalablement le sel et à séparer le fer de l'alumine dans le produit de la calcination. J'ai traité le sel, préalablement desséché sur l'acide sulfurique, par du sulfhydrate d'ammoniaque. Les liqueurs filtrées étaient évaporées et le résidu calciné pour avoir le fer.

	Calculé.	Trouvé.
Cy	0,4449	»
Fe	0,1597	0,16
Al	0,1045	0,104
H^2O	0,2909	»
	1,0000	

2. *Ferrocyanure d'antimoine.*

$Cfy^3Sb^4, 25H^2O$.

Ce sel, que je n'ai pas préparé, a été décrit récemment par M. Atterberg comme un précipité blanc obtenu avec le prussiate jaune et le trichlorure d'antimoine. Voici les chiffres de son analyse :

	Calculé.	Trouvé.
Fe	0,1067	0,1032
Sb	0,3100	0,3069

3. *Ferrocyanures d'argent.*

(A) $Cfy\,Ag^4, H^2O$.

(B) $Cfy\,Ag^4, (NH^4)^2O$.

Le sel (A) s'obtient par double décomposition, soit avec

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XLV, p. 232.

le prussiate jaune, soit avec l'acide ferrocyanhydrique; le nitrate d'argent doit être en excès. C'est un sel blanc, bleuissant rapidement à l'air et qui doit être lavé avec de l'eau bouillante. On le dessèche ensuite sur l'acide sulfurique. Pour l'analyser, je l'ai attaqué par l'acide sulfurique concentré; j'ai précipité l'argent par l'acide chlorhydrique, et le fer par l'ammoniaque.

Le sel (B) est le résultat du traitement du sel (A) par l'ammoniaque. L'ammoniaque semble y remplacer simplement la molécule d'eau. Il est blanc comme le précédent, mais beaucoup plus stable. L'ammoniaque y a été dosée, comme dans tous les autres ferrocyanures, en traitant le composé par la potasse, et en absorbant le gaz dégagé dans une solution titrée d'acide sulfurique.

	(A).			(B).	
	Calculé.	Trouvé.		Calculé.	Trouvé.
Cy.	0,2358	»	Cy.	0,2243	»
Fe.	0,0846	0,0867	Fe.	0,0805	0,085
Ag.	0,6524	0,6527	Ag.	0,6205	0,626
H^2O. . . .	0,0272	»	$(NH^4)^2O$. .	0,0747	0,063
	1,0000			1,0000	

4. *Ferrocyanures de bismuth.*

(A) $CfyBiK, 4H^2O$.

(B) $CfyBi^3, 5H^2O$.

Le sel (A) s'obtient en précipitant une solution de prussiate jaune par du nitrate acide de bismuth; on doit éviter un excès d'acide nitrique. Il se présente sous forme d'un volumineux précipité jaune clair, tirant un peu sur le vert. Lavé et séché, il se conserve très-bien. Il est légèrement soluble dans l'eau pure. Son analyse présente quelques difficultés; le bismuth ne peut être éliminé sans détruire le ferrocyanure. Il faut donc le calciner, dis-

soudre le produit de la calcination et séparer le bismuth du fer, soit au moyen de l'acide chlorhydrique, soit au moyen de l'hydrogène sulfuré. Le premier procédé est plus expéditif et donne d'excellents résultats.

M. Atterberg, un chimiste suédois dont je ne connais le travail que par l'extrait français [1], a trouvé dans ce sel $7H^2O$. J'ignore dans quelles conditions il a séché son produit.

Le sel (B) s'obtient lorsque, dans la précipitation, on remplace le prussiate jaune par de l'acide ferrocyanhydrique. Il ressemble tout à fait au sel (A). Dans ces deux composés, ferrocyanures tous les deux, le bismuth serait triatomique dans un cas et biatomique dans l'autre.

(A).		
	Calculé.	Trouvé.
Cy......	0,2937	»
Fe......	0,1058	0,104
Bi......	0,3917	0,401
K.......	0,0734	0,069
H^2O.....	0,1354	»
	1,0000	

(B).		
	Calculé.	Trouvé.
Cy......	0,2161	»
Fe......	0,0775	0,077
Bi......	0,5817	0,579
H^2O.....	0,1247	»
	1,0000	

5. *Ferrocyanure de cadmium.*

$$Cfy^4Cd^5K^5, 11H^2O = 2CfyCd^2, CfyCdK, CfyK^4, 11H^2O.$$

Sa composition reste invariable, quelles que soient les quantités relatives de prussiate jaune et de sel de cadmium employées. Sa couleur est jaune pâle, il est stable et se conserve très-bien. Sa formule, très-compliquée, s'éloigne beaucoup de celle du ferrocyanure de zinc. C'est là une remarque très-générale pour toute la série des ferrocyanures : les métaux les plus semblables donnent des com-

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXIV, p. 358.

posés de structures très-différentes. Je n'ai pas préparé, avec l'acide ferrocyanhydrique, le ferrocyanure de cadmium qui devrait correspondre au sel (B) de zinc, mais j'ai cherché à le préparer au moyen du ferricyanure de cadmium et de l'ammoniaque, comme je l'ai fait pour le zinc. Ici, la réaction est tout autre. Lorsqu'on dissout à froid ou à une douce chaleur le ferricyanure de cadmium dans l'ammoniaque concentrée, il se dépose, au bout de quelques jours, de beaux cristaux rouges, ayant l'aspect des ferricyanures, absolument insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'ammoniaque, et dont la composition est représentée par la formule $(Cy^6Fe)^2Cd^3, 2(NH^4)^2O$.

L'ammoniaque y remplace probablement l'eau, comme dans le ferrocyanure d'argent.

La formule exige : 12,96 Fe; 38,88 Cd et 12,04 $(NH^4)^2O$; j'ai trouvé respectivement : 12,93, 37,20 et 13,20. L'analyse de ce composé est assez difficile, les cristaux ne se décomposent que difficilement et retiennent toujours une certaine quantité d'ammoniaque.

Je reviendrai, du reste, dans une Note spéciale, sur la composition et la forme cristalline de ce sel. En même temps que ces cristaux, il se dépose une petite quantité de poudre jaune qui est probablement du ferrocyanure de cadmium, et un certain nombre de paillettes de même couleur qui, vues au microscope, ont la forme de tablettes rhomboïdales.

	Calculé.	Trouvé.
Cy.	0,3465	»
Fe.	0,1244	0,123
Cd.	0,3107	0,317
K.	0,1085	0,104
H^2O.	0,1099	»
	1,0000	

6. *Ferrocyanures de cérium.*

(A) $Cfy\,CeK, 4H^2O$.

(B) $Cfy^3Ce^4, 30H^2O$.

Le groupe des métaux qui comprend, outre le cérium, le lanthane, le didyme, l'erbium et l'yttrium, présente une grande analogie dans la constitution de ses ferrocyanures. J'ai indiqué ici les formules dans l'hypothèse de la triatomicité de ces métaux, qui a été admise par plusieurs chimistes et notamment par M. Clève dans son travail sur les combinaisons du lanthane et du didyme ([1]).

Dans le cas où l'on conserverait les anciens poids atomiques ($Ce = 92$, $La = 92$, $D = 96$, $Er = 113,7$, $Y = 59,7$), les formules deviendraient, M désignant l'un quelconque de ces métaux : $Cfy^2M^3K^2$ et $CfyM^2$. Ils seraient, dans ce cas, diatomiques, et retomberaient dans le cas du zinc. Au point de vue de l'interprétation graphique, le seul qui soit vraiment intéressant dans tout ce qui a un caractère d'hypothèse en Chimie, les deux manières de voir peuvent être également admises, car il existe des ferrocyanures des deux types. La difficulté n'existe réellement que dans les cas où, comme pour le bismuth, il faut admettre deux atomicités différentes, ou dans les cas des ferrocyanures complexes, comme ceux d'étain, de titane, etc.

Les ferrocyanures des métaux du groupe du cérium se ressemblent beaucoup; ce sont des poudres blanches plus ou moins denses, et qui peuvent être séchées sans éprouver de décomposition. Le sel (A) a été obtenu avec du prussiate jaune, le sel (B) avec de l'acide ferrocyanhydrique.

---

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXI, p. 203.

	(A).			(B).	
	Calculé.	Trouvé.		Calculé.	Trouvé.
Cy......	0,3384	»	Cy......	0,2709	»
Fe......	0,1214	0,1183	Fe......	0,0972	0,1007
Ce......	0,2993	0,3094	Ce......	0,3194	0,3131
K......	0,0845	0,0798	H^2O.....	0,3125	»
H^2O....	0,1564	»		1,0000	
	1,0000				

M. Jolin [1], qui a analysé le sel (A), ne trouve que $3H^2O$, mais il a séché son sel à 100 degrés.

7. *Ferrocyanures de cobalt.*

(A) $Cfy\,Co^2, Cfy\,K^4$........................ Viol. foncé.
(B) $2Cfy\,Co^2, Cfy\,Co\,K, Cfy\,K^4, 14H^2O = Cfy^4Co^5K^5$ Gris rosé.
(C) $Cfy\,Co^2, 7H^2O$........................ Vert-émer.
(D) $Cfy^4Co^7, 22H^2O = 2Cfy\,Co^2, Cfy^2Co^3$....... Gris verd.

Ces différents sels, sauf le sel (B), sont semblables, et par leur composition et par leurs propriétés, aux sels correspondants de nickel. Les remarques qui suivent s'appliquent donc aux uns aussi bien qu'aux autres. Les sels (A) et (B) s'obtiennent avec du prussiate jaune; les sels (C) et (D) avec de l'acide ferrocyanhydrique; les sels (B) et (D) avec un excès de sel de cobalt. Le sel (B) n'est insoluble qu'en présence d'un excès de prussiate jaune; il se dissout au fur et à mesure du lavage, comme le bleu de Prusse soluble, avec lequel il a encore cela de commun, qu'il paraît contenir (surtout dans le cas du nickel) du ferricyanure. Les autres sels sont tout à fait insolubles dans l'eau. Ils se décomposent tous avec la plus grande facilité par les alcalis.

---

[1] *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXI; p. 535.

Les sels (C) et (D), même séchés, se transforment très-rapidement en sel (A) lorsqu'on les chauffe avec une solution de prussiate jaune. La réaction peut s'expliquer ainsi :

$$2\,Cfy^4Co^7 + 10\,CfyK^4 = 7\,Cfy^2Co^2K^4 + 4\,CfyK^3$$

et

$$2\,Cfy\,Co^2 + 4\,CfyK^4 = Cfy^2Co^2K^4 + 4\,CfyK^3.$$

On retrouve, en effet, du ferrocyanure dans la liqueur.

(A).

	Calculé.	Trouvé.
Cy......	0,4470	»
Fe......	0,1605	0,161
Co......	0,1689	0,170
K.......	0,2236	0,212
	1,0000	

(B).

	Calculé.	Trouvé.
Cy......	0,3924	»
Fe......	0,1409	0,1428
Co......	0,1855	0,1814
K.......	0,1227	0,1284
H^2O....	0,1585	»
	1,0000	

(C).

	Calculé.	Trouvé.
Cy.....	0,3421	»
Fe.....	0,1229	0,1224
Co.....	0,2587	0,2583
H^2O....	0,2763	»
	1,0000	

(D).

	Calculé.	Trouvé.
Cy......	0,3765	»
Fe......	0,1352	0,1340
Co......	0,2493	0,2522
H^2O.....	0,2390	»
	1,0000	

8. *Ferrocyanures de cuivre.*

(A) $CfyCu^2, 10\,H^2O$........... Brun de Hatchett.
(B) $CfyCu^2K^2, CfyK^4, 12\,H^2O$.. Brun foncé, cristallisé.
(C) $CfyCu\,K, H^2O$........... Rouge brun.

M. Reindel, dont je combats plus loin les opinions à propos du bleu de Prusse, a publié une Note [1] dans

[1] *Journal für praktische Chemie*, t. CIII, p. 166.

laquelle il donne, pour le brun de Hatchett, la formule $Cfy^2Cu^3K^2, 24H^2O$, sans appuyer son affirmation d'aucun essai analytique direct. Il dit même que, dans ce composé, le potassium ne peut être directement décelé. J'ai déjà eu l'occasion de montrer ([1]) que cette opinion n'était pas absolument exacte, et qu'il y avait des cas où le ferrocyanure de cuivre était complétement exempt de potassium. Je puis ajouter maintenant, après avoir fait de nombreuses analyses, que le brun de Hatchett a toujours pour formule $CfyCu^2$. L'erreur de M. Reindel s'explique très-facilement : au lieu de faire un dosage direct du cuivre, ce qui était fort simple, il a décomposé le sel par de la soude, et il a jugé, d'après l'aspect extérieur des cristaux, que le sel qu'il avait obtenu était $CfyNa^3K$, alors qu'en réalité ce sel, comme je l'ai montré, était $CfyNa^4$. Toutes mes analyses confirment ce point fondamental, que le rapport du fer au cuivre est de 56 : 127 ou de 1 : 2, et il n'y a d'incertitude que sur la quantité d'eau, ce sel se desséchant très-difficilement, même dans le vide, sur l'acide sulfurique. L'analyse que j'ai publiée dans la Note citée donnait $6H^2O$; une autre série d'analyses, entreprises sur du brun de Hatchett préparé en grand, m'a donné $10H^2O$.

	(A).	
	Calculé.	Trouvé.
Cy	0,3010	»
Fe	0,1080	0,1078
Cu	0,2438	0,2370
H^2O	0,3472	»

Le brun de Hatchett est soluble dans une solution de prussiate jaune; sa solubilité est même notable à chaud. Il faut donc, lorsqu'on veut reconnaître la présence de faibles

([1]) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XIV, p. 145.

traces de cuivre, employer des solutions de prussiate extrêmement étendues.

Les sels qui se précipitent de cette solution ont été étudiés, à diverses reprises, par Bolley (1), Schulz (2) et Wonfor (3). Les données publiées par ces chimistes, quoique peu concordantes, peuvent se résumer ainsi. Une solution chaude de prussiate jaune, renfermant du brun de Hatchett, dépose d'abord une poudre d'un rouge brun dont la composition est $CfyCuK, H^2O$; l'analyse de Schulz correspond très-bien à cette formule.

Les eaux mères, soumises à une évaporation lente, donnent de petits cristaux d'un brun foncé qui, d'après l'analyse de Schulz, seraient $CfyCu^2K^2, 1\frac{1}{2}H^2O$. Ces cristaux se forment en plus grande quantité lorsque, au lieu de se servir comme dissolvant du prussiate jaune seul, on le mélange avec du cyanure de potassium. D'un autre côté, Bolley d'abord, puis Wonfor, ont observé, dans des liqueurs ayant servi à la galvanoplastie et renfermant du cyanogène, du cuivre et du fer, des petits cristaux tout à fait analogues à ceux décrits par Schulz, et que M. Miller a trouvés être des cubes tronqués aux angles par des faces octaédriques. Les deux auteurs assignent à ces cristaux les formules $CfyCu^2K^3$, et la différence de leurs analyses ne porte que sur l'eau de cristallisation; l'un (Bolley) admettant $4H^2O$, l'autre (Wonfor) $5H^2O$; et encore, cette différence n'existe-t-elle que par suite d'une erreur de calcul dans l'analyse de Wonfor.

J'ai préparé ces cristaux d'après les procédés indiqués par Schulz, et j'ai trouvé qu'ils étaient cristallographiquement identiques à ceux mesurés par M. Miller, seulement les résultats de mon analyse conduisent à une formule qui

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CVI, p. 228.
(2) *Journal für praktische Chemie*, 1856, p. 673.
(3) *Chemical Soc.*, t. XV, p. 357.

se distingue de celle de Bolley et de Wonfor par la quantité d'eau de cristallisation. Mon sel, en effet, est représenté par $CfyCu^2K^3, 6H^2O$; il renferme donc plus de potassium que le sel de Schulz et plus d'eau que celui des deux chimistes anglais.

(B).

	Calculé.	Trouvé.
Cy........	0,2768	»
Fe..........	0,0996	0,099
Cu..............	0,2241	0,221
K..............	0,2077	0,196
H^2O...........	0,1918	»
	1,0000	

L'analyse a été faite en dissolvant le sel dans l'acide nitrique étendu, et en précipitant le cuivre par l'hydrogène sulfuré. J'ai tout lieu de croire que mes chiffres sont exacts, d'abord parce que le rapport entre le fer et le potassium correspond à celui trouvé par Bolley et Wonfor; ensuite parce que, dans l'analyse de Schulz, il y a, pour le potassium, un écart très-considérable entre le calcul et les données de l'analyse (calculé, 17,57 pour 100; trouvé, 14,45 pour 100). Les cristaux perdent, à 110 degrés, 9,64 pour 100 d'eau, deviennent noirs et opaques sans changer de forme.

9. *Ferrocyanure de didymium.*

$CfyDK, 2H^2O$.

Je renvoie ici aux remarques générales que j'ai faites plus haut en parlant du sel de cérium. On obtient ce sel en mélangeant du prussiate jaune avec un sel de didyme. M. Clève, qui a publié l'analyse de ce sel, lui trouve $4H^2O$. Je donne son analyse et la mienne :

	Calculé.	Trouvé.
Cy.....	0,3594	»
Fe.....	0,1290	0,1294
D......	0,3387	0,3315
K......	0,0894	0,0919
H^2O....	0,0830	»
	1,0000	

	(M. Clève.)	
	Calculé.	Trouvé.
Fe......	0,1199	0,1191
D.......	0,3273	0,3128
K.......	0,0761	0,0830

10. *Ferrocyanure d'erbium.*

Cfy Er K, $4H^2O$.

Ce sel a été préparé par MM. Clève et Hoeglund [1] avec du prussiate jaune et de l'azotate d'erbium. Ils le décrivent comme un précipité blanc se colorant en vert à l'air. La formule ci-dessus a été calculée dans l'hypothèse de la triatomicité du métal, et du poids atomique = 170,5. Je n'ai pas examiné ce composé, non plus que celui d'yttrium et de thorium, n'ayant pas eu à ma disposition une quantité suffisante de ces métaux; je cite ici ces ferrocyanures pour montrer leurs rapports avec ceux de cérium, de lanthane et de didyme.

Les chiffres calculés, donnés par MM. Clève et Hoeglund, ne correspondent pas à la formule; leurs dosages s'accordent au contraire très-bien avec les chiffres vrais que je transcris ici :

	Calculé.	Trouvé.
Cy............	0,3161	»
Fe............	0,1135	0,1177
Er............	0,3455	0,3249
K.............	0,0790	0,0809
H^2O..........	0,1459	»
	1,0000	

[1] *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XVIII, p. 193.

11. *Ferrocyanures d'étain.*

(A) $Cfy^2Sn^5, 18\frac{1}{2}H^2O$ .... Gris foncé.
(B) $Cfy\ Sn^2, \quad 4H^2O$ .... Blanc.
(C) $Cfy^4Sn^9, \quad 25H^2O$ .... Blanc bleuâtre.

On prépare le sel (A) en précipitant le prussiate jaune par le bichlorure d'étain, le sel (B) par le protochlorure, le sel (C) en précipitant le prussiate rouge par le protochlorure.

Le bichlorure d'étain est sans action sur le ferricyanure de potassium. Tous ces sels se ressemblent beaucoup à l'état humide, ils ne se distinguent que lorsqu'ils sont séchés; ils sont assez instables, le sel (A) est le plus instable des trois. Ils sont tous insolubles dans l'eau, et les acides légèrement solubles dans l'ammoniaque.

M. Atterberg, dans le travail déjà cité, a décrit un quatrième sel, auquel il donne la formule

$$Cfy^{11}Sn^{10}K^4, 230H^2O \quad \text{ou} \quad 10CfySn, CfyK^4, 230H^2O,$$

et qu'il prépare avec un excès de ferrocyanure et du bichlorure d'étain; mais les chiffres de ses dosages correspondent aussi bien à la formule infiniment plus simple de $Cfy^3Sn^3K, 68H^2O$. En effet :

	Calculé.		
	1re formule.	2e formule.	Trouvé.
Fe.......	0,0789	0,0789	0,0749
Sn.......	0,1511	0,1548	0,1524
K.......	0,0201	0,0174	0,0195

Il est vrai que la formule de M. Atterberg a l'avantage de réduire l'étain au type tétratomique; mais il reste à expliquer mes sels (A) et (C), qui ne sont pas des mélanges fortuits, car je les ai obtenus plusieurs fois, présentant une composition constante. Les chiffres que je

donne ici sont des moyennes d'un grand nombre d'analyses très-concordantes.

Pour analyser ces composés, je les calcinais, je les dissolvais dans l'eau régale, et faisais la séparation au moyen de l'hydrogène sulfuré.

(A).

	Calculé.	Trouvé.
Cy......	0,2316	»
Fe......	0,0831	0,085
Sn......	0,4381	0,429
H^2O....	0,2472	»
	1,0000	

(B).

	Calculé.	Trouvé.
Cy......	0,3000	»
Fe......	0,1077	0,104
Sn......	0,4538	0,455
H^2O....	0,1385	»
	1,0000	

(C).

	Calculé.	Trouvé.
Cy............	0,2644	»
Fe............	0,0949	0,097
Sn............	0,4500	0,442
H^2O............	0,1907	»
	1,0000	

12. *Ferrocyanures de fer.*

Les cyanures de fer sont décrits depuis bien longtemps, et cependant il règne à leur égard une grande incertitude, par suite de la discordance dans les analyses et les vues théoriques des auteurs qui s'en sont occupés. Je me suis appliqué à les étudier avec soin, car leurs réactions jettent un grand jour sur la constitution des ferrocyanures.

La première question qui se présentait était celle des cyanures de fer simples. Existent-ils et quels rapports ont-ils avec les cyanures doubles?

Le protocyanure de fer Cy^2Fe n'a jamais été obtenu d'une façon certaine; tous les composés résultant de l'ac-

tion de l'hydrogène sulfuré sur le bleu de Prusse, de la chaleur ou de l'oxyde de mercure sur l'acide ferrocyanhydrique, du cyanure de potassium ou de l'acide cyanhydrique sur le sulfate ferreux, offrent une composition variable qui ne se laisse pas réduire en formule. Le percyanure Cy^6Fe^2 a été obtenu, il est vrai, par M. Pelouze d'abord, qui l'avait considéré comme un cyanure intermédiaire Cy^8Fe^3; par moi ensuite, à l'état d'hydrate; mais, comme on le verra plus bas, ce composé est loin de se former toujours dans les mêmes circonstances; et puis, et c'est là la circonstance qu'il importe de noter, les alcalis agissent sur lui comme sur tous les cyanures qu'on a considérés comme simples, éliminant du fer et formant des ferrocyanures ou des ferricyanures. Cette réaction caractéristique nous oblige à considérer les cyanures de fer comme des cyanures doubles renfermant le radical Cfy (Cy^6Fe). On écrirait d'après cela, pour le percyanure CfyFe, et pour le protocyanure, s'il existe, $CfyFe^2$. La réaction avec les alcalis s'expliquerait ainsi :

$$2CfyFe + 6KHO = 2CfyK^3 + Fe^2O^3 + 3H^2O.$$
$$CfyFe^2 + 4KHO = CfyK^4 + 2FeO + 2H^2O.$$

Pour le cas du percyanure, le fer est, en effet, éliminé à l'état d'oxyde, et l'on retrouve toujours une certaine quantité de ferricyanure, le reste se transformant rapidement en ferrocyanure au contact de l'alcali. Un autre argument en faveur de cette manière de considérer les cyanures de fer, c'est que les composés CfyFe et $CfyFe^2$ se rencontrent dans un certain nombre de composés doubles présentant tous les caractères des ferro ou des ferricyanures. Parmi ces composés, il en est un qui est très-remarquable.

Dans la réaction que j'avais donnée ([1]) pour expliquer

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVI, p. 284.

la formation du percyanure, de fer

$$2\,CfyK^4 + 8\,ClNH^4 + Aq$$
$$= Cy^6Fe^2, 3\,H^2O + 6\,CyNH^4 + 8\,KCl + 2\,NH^4,$$

2 molécules d'ammoniaque libre se dégagent. Or, dans certaines conditions difficilement déterminables avec précision, ces deux molécules se fixent sur le composé, produisant un composé d'aspect très-différent, d'un bleu clair et tellement stable, qu'on ne peut le décomposer que par la fusion avec la potasse. J'ai obtenu ce composé plusieurs fois et je l'ai analysé avec soin; mes chiffres conduisent à la formule $CfyFe(NH^4)^2$.

	Calculé.	Trouvé.
Cy	0,5165	
Fe } 0,371	0,1855	0,1921 } 0,3696
Fe }	0,1855	0,1775 }
NH^4	0,1125	0,0980
	1,0000	

Cette formule est identique à celle que Williamson a donnée pour le composé qu'il a décrit sous le nom de ferrocyanure de fer et de potassium $CfyFeK^2$, et qu'il a obtenu en traitant le prussiate jaune par de l'acide sulfurique étendu; mais la formule de M. Williamson n'est pas exacte. J'ai préparé à plusieurs reprises ce composé, qu'on peut obtenir parfaitement blanc, en le lavant par décantation avec de l'eau bouillante, et qui est identique au composé blanc qui se produit lorsqu'on précipite du prussiate jaune par un sel de protoxyde de fer, à cette différence près que, dans le premier cas, il retient toujours une assez grande quantité de sulfate de potasse que les lavages ne lui enlèvent pas. Leur formule est

$$Cfy^5Fe^6K^8 = 3\,CfyFe^2, 2\,CfyK^4;$$

elle exige

$$Fe : Fe : K = 56 : 67{,}2 : 62{,}4.$$

J'ai trouvé 56 : 68 : 68 pour l'un, 56 : 66 : 63 pour le second. La première partie du composé correspond, comme on voit, à du protocyanure de fer. Quel que soit le mode de préparation, les propriétés de ce sel sont les mêmes. Fort instable, et ne se laissant pas sécher sans décomposition, il est soluble dans l'eau pure, mais il se lave très-bien lorsqu'on ajoute à l'eau un peu de chlorhydrate d'ammoniaque. L'ammoniaque caustique ne le décompose pas même à l'aide de la chaleur, mais elle le rend plus stable et l'empêche de bleuir à l'air. Lorsqu'on agite fortement le sel avec un excès d'ammoniaque, il devient violet. Il reprend sa couleur blanche au bout de quelque temps. L'expérience peut être répétée plusieurs fois de suite. Ce phénomène est fort curieux, car le sel traité par l'ammoniaque ne change pas de composition, comme je m'en suis assuré par plusieurs essais directs. La formation de ce sel s'explique par les réactions suivantes :

$$\text{(I)}\quad 11\,CfyK^4 + 18\,SO^4H^2 = Cfy^5Fe^6K^8 + 18\,SO^4K^2 + 36\,CyH,$$

$$\text{(II)}\quad 5\,CfyK^4 + 6\,FeCl^2 = Cfy^5Fe^6K^8 + 12\,KCl.$$

L'équation (I) donne pour 100 parties de prussiate jaune 20,9 d'acide cyanhydrique dégagé; M. Gautier [1] en a trouvé 18.

En traitant ce sel blanc par l'acide nitrique, M. Williamson a obtenu un sel bleu violacé qu'il décrit sous le nom de ferricyanure de fer et de potassium, et auquel il attribue la formule CfyFeK. Mes analyses ne confirment pas cette manière de voir. En réalité, ce sel est représenté par $Cfy^5Fe^6K^4 = 2\,Cfy^2Fe^3,\ CfyK^4$, ce qui exige Fe : Fe : K = 56 : 67,2 : 31,2; j'ai trouvé 56 : 67 : 28. Sa formation s'explique ainsi :

$$3\,CfyFe^2,\ 2\,CfyK^4 + 4\,NO^3H = 2\,Cfy^2Fe^3,\ CfyK^4 + 4\,NO^3K.$$

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVII, p. 118.

L'acide nitrique a enlevé 4K; une molécule du radical Cfy devenue libre s'est fixée sur $3\,CfyFe^2$ et l'a transformé en $2\,Cfy^2Fe^3$. La réaction inverse se produit très-facilement; il n'y a qu'à chauffer le composé violet avec un excès de prussiate jaune pour le transformer en composé blanc :

$$2\,Cfy^2Fe^3,\ CfyK^4 + 4\,CfyK^4 = 3\,CfyFe^2,\ 2\,CfyK^4 + 4\,CfyK^3.$$

4K se sont emparés d'un Cfy de $2\,Cfy^2Fe^3$ pour former une nouvelle molécule de prussiate jaune, et ils ont produit $3\,CfyFe^2$. Dans cette réaction, la liqueur filtrée contient en effet toujours du ferricyanure de potassium. Ce sont là des arguments de plus, en faveur de l'opinion qui considère les cyanures de fer comme des cyanures doubles.

Examinons maintenant ce qui se passe dans la réaction des sels de fer sur le ferrocyanure et le ferricyanure de potassium.

Nous avons vu déjà le composé que produisent les protosels de fer dans le prussiate jaune. Quant aux persels, ils donnent lieu à deux composés différents suivant les proportions employées :

$$\text{(I)}\qquad 6\,CfyK^4 + 3\,Fe^2Cl^6 = \underbrace{Cfy^6Fe^6K^6}_{\text{Bleu soluble.}} + 18\,KCl,$$

$$\text{(II)}\qquad 6\,CfyK^4 + 4\,Fe^2Cl^6 = \underbrace{Cfy^6Fe^8}_{\text{Bleu de Prusse.}} + 24\,KCl.$$

Bleu soluble. — Berzélius et Robiquet, et après eux un grand nombre de chimistes, l'ont considéré comme un ferrocyanure de fer et de potassium

$$Cfy^4Fe^4K^4 = Cfy^3Fe^4,\ CfyK^4.$$

Cette interprétation se présente, en effet, tout naturellement à l'esprit : le fer remplace le potassium dans 3 molécules de prussiate jaune, et le bleu ainsi formé se com-

bine avec une quatrième molécule de ferrocyanure de potassium. Kekulé a soutenu une autre opinion, s'appuyant sur ce fait que la présence du prussiate jaune empêche le bleu de Prusse de se dissoudre; qu'il est, par conséquent, fort peu probable que le bleu soluble soit constitué par du bleu de Prusse, devant sa solubilité à un excès de ce même prussiate, et il le considère comme un ferricyanure de fer et de potassium $Cfy^2Fe^2K^2$. Enfin, M. Reindel [1], dans un travail plein de vues théoriques, mais pauvre en faits précis, comme la plupart des travaux de ce chimiste, a défendu une manière de voir analogue à celle de Kekulé. D'après lui, le bleu soluble serait un ferricyanure qui se formerait par suite de l'action de l'oxygène à l'état naissant ou de chlore mobile, comme dans le cas des perchlorures; le chlorure ferrique serait sans action sur la solution du bleu; le prussiate jaune en précipiterait, au contraire, le sel $CfyFeK^2$ (décrit par Williamson) pendant que du ferricyanure de potassium resterait dissous :

$$CfyFeK + CfyK^4 = CfyFeK^2 + CfyK^3.$$

Les sels ferreux en précipiteraient du bleu de France, et les autres sels métalliques des ferricyanures correspondants. Sauf en ce qui concerne l'action des protosels de fer sur le bleu, toutes les autres vues théoriques et toutes les autres affirmations de M. Reindel sont erronées. Ce n'est ni l'oxygène actif, ni le chlore mobile qui déterminent la formation du bleu soluble. Je l'ai préparé avec du sulfate, avec du nitrate de peroxyde; le perchlorure de fer précipite instantanément sa solution, en produisant, comme je vais le montrer plus bas, soit du bleu de Prusse, soit du bleu de France, soit un mélange de bleu soluble et de bleu de Prusse; le prussiate jaune ne précipite nulle-

---

[1] *Journal für praktische Chemie*, t. CII, p. 38 et 255.

ment $CfyFeK^2$, d'abord parce que le bleu violet de M. Williamson, auquel M. Reindel compare son précipité, n'est pas $CfyFeK^2$, comme nous l'avons vu, ensuite et surtout, parce qu'en lavant le précipité pour le débarrasser de l'excès de prussiate jaune, il se dissout, et l'analyse n'y découvre que du bleu soluble. Le prussiate jaune joue le rôle d'un corps étranger qui empêche simplement la dissolution du bleu soluble; les autres sels métalliques produisent dans la solution de bleu de Prusse soluble des précipités de composition très-variable dont je parlerai tout à l'heure.

De tout ce travail de M. Reindel il ne reste donc de vrai que ce fait, déjà énoncé par M. Kekulé, que le bleu soluble est un ferricyanure, et ce fait nouveau, que les protosels de fer le transforment en bleu de France. Ces deux faits sont connexes et se confirment mutuellement. Ce second fait n'a, du reste, pas le caractère absolu que lui prête M. Reindel, qui semble donner cette réaction, plutôt comme une vue de son esprit, que comme le résultat de recherches analytiques. La réaction, en effet, ne se passe qu'à chaud.

$$\underbrace{Cfy^6Fe^6K^6}_{\text{I.}} + \underbrace{3FeCl^2}_{\text{II.}} = \underbrace{3Cfy^2Fe^3}_{\text{Bleu de France.}} + 6KCl$$

Le bleu de France demande Fe : Fe = 56 : 84 Trouvé : 56 : 84.
La réaction demande .... I : II = 56 : 28 Trouvé : 56 : 23.

A froid la réaction n'est pas complète; on a

$$2Cfy^6Fe^6K^6 + 3FeCl^2 = Cfy^6Fe^6K^6, 3Cfy^2Fe^3 + 6KCl.$$

Le sel demande.......... Fe : Fe : K = 56 : 70 : 19,5
Trouvé : 56 : 67 : 15

La réaction demande... I : II = 56 : 14. Trouvé : 56 : 10

Cette réaction est importante. Elle démontre que le bleu soluble est un ferricyanure.

On en trouve une autre preuve dans ce fait, qu'on peut le préparer tout aussi bien avec du ferricyanure de potassium et un protosel de fer

$$6\,CfyK^3 + 6\,FeCl^2 = Cfy^6Fe^6K^6 + 12\,KCl.$$

Je me suis assuré que le bleu ainsi produit avait exactement la même composition que le bleu produit par le premier procédé.

Il est vrai que la réaction des persels de fer sur le bleu soluble présente des difficultés. On a, en opérant à froid :

$$5\,Cfy^6Fe^6K^6 + 3\,Fe^2Cl^6 = 2\,(Cfy^6Fe^6K^6\ \ 3\,Cfy^3Fe^4) + 18\,KCl.$$

Le composé exige... Fe : Fe : K = 56 : 66,6 : 15.
Trouvé : 56 : 69 : 13

A froid, également avec un grand excès de persel de fer :

$$\underbrace{Cfy^6Fe^6K^6}_{\text{I.}} + \underbrace{Fe^2Cl^6}_{\text{II.}} = 2\,Cfy^3Fe^4 + 6\,KCl.$$

Le composé exige.... Fe : Fe = 56 : 74,6 Trouvé : 56 : 73,5
La réaction exige....... I : II = 56 : 17 Trouvé : 56 : 17

En opérant à chaud, on a

$$\underbrace{2\,CfyFe^6Fe^6}_{\text{I.}} + \underbrace{3\,Fe^2Cl^6}_{\text{II.}} = 6\,Cfy^2Fe^3 + 12\,KCl + 6\,Cl$$

Ce qui exige dans le composé.. Fe : Fe = 56 : 84 Trouvé : 56 : 83
Dans la réaction......... I : II = 56 : 28 Trouvé : 56 : 30

Mais ces réactions, justement à cause de leur variabilité, nous démontrent que nous avons bien affaire à un ferricyanure. En effet, lorsqu'on mélange du ferricyanure de potassium avec un persel de fer, il se dégage généralement, même à froid, du cyanogène (lorsqu'on emploie du perchlorure, il se dégage quelquefois du chlore). En portant à l'ébullition la liqueur brune qui se forme, et dans laquelle

on admet la présence du percyanure de fer, il se produit un dégagement abondant de cyanogène, et il se dépose une poudre qui est d'abord bleue, puis verte, enfin jaune d'ocre. Lorsqu'elle a cette dernière couleur, tout le cyanogène est parti et l'on n'a plus que de l'oxyde de fer hydraté. J'ai fait de nombreuses analyses de ces précipités bleus et verts recueillis aux diverses phases de l'opération; ils n'ont jamais une composition fixe, et présentent une série de cyanures de fer de moins en moins cyanogénés. J'y ai trouvé et du bleu de Prusse, et du bleu de France, et du cyanogène magnétique, et du percyanure et un grand nombre d'autres cyanures plus ou moins traduisibles en formules.

A ces divers arguments en faveur de l'opinion qui envisage le bleu soluble comme un ferricyanure de fer et de potassium, j'en ajoute un nouveau qui me paraît décisif. Lorsqu'on précipite et qu'on lave le bleu soluble avec une solution de chlorure de potassium, les eaux de lavage contiennent du *ferricyanure de potassium*. Le composé bleu qui reste sur le filtre et qui, débarrassé du chlorure de potassium par des lavages à l'eau distillée, redevient soluble, quoique à un moindre degré que le bleu primitif, est représenté par la formule

$$\mathrm{Cfy^8\,Fe^9\,K^6 = 3\,Cfy^2\,Fe^3,\ 2\,Cfy\,K^3}.$$

Ce qui exige.... $\mathrm{Fe : Fe : K} = 56 : 62,2 : 28,25$

Trouvé : $56 : 61,7 : 27$.

La réaction s'explique facilement :

$$\underbrace{\mathrm{3\,Cfy^6\,Fe^6\,C^6}}_{\mathrm{I.}} = \mathrm{2\,Cfy^8\,Fe^9\,K^6} + \underbrace{\mathrm{2\,Cfy\,K^3}}_{\mathrm{II.}},$$

Ce qui demande.... $\mathrm{I : II} = 56 : 6,2$. Trouvé : $56 : 5$.

Le ferricyanure éliminé était transformé en ferrocyanure par quelques bulles d'hydrogène sulfuré, la liqueur filtrée, et le fer dosé au permanganate de potasse.

Cette réaction nous montre non-seulement que le bleu soluble est un ferricyanure, mais encore qu'il est formé de deux ferricyanures distincts qui peuvent se séparer sans détruire le composé et sans lui enlever sa principale propriété, la solubilité. La formule $Cfy^6 Fe^6 K^6$ doit donc être écrite

$$2 Cfy^2 Fe^3, \; 2 Cfy K^3.$$

Le composé $3 Cfy^2 Fe^3$, $2 Cfy K^3$, également soluble, aurait tout simplement $\frac{1}{3}$ de $Cfy K^3$ en moins.

J'ai dit plus haut que les différents sels métalliques, agissant sur le bleu soluble, ne produisaient pas de ferricyanures correspondants, comme l'affirmait M. Reindel, mais des composés variables appartenant à un tout autre type. J'en ai préparé un certain nombre et je les ai analysés avec soin. La réaction ne se fait complétement qu'à chaud, quoique le bleu soit précipité, même à froid, par tous les sels métalliques sans exception, même par les sels de chrome qui, comme on sait, ne précipitent ni le prussiate jaune ni le prussiate rouge. Presque tous ces composés sont bleus et ressemblent au bleu de Prusse, à l'exception de celui de zinc, qui est vert pâle, même jaune, lorsque l'ébullition a duré longtemps, et de celui de plomb, qui est blanc jaunâtre.

Voici la série des sels que j'ai préparés ainsi :

$Cfy^2 Fe Zn^4$, $Cfy^2 Fe^2 Mn K^2$,

$Cfy^2 Fe^2 Cd^3$, $Cfy^2 Fe^2 Pb^4$, $Cfy^2 Fe Cu^4$

$Cfy^2 Fe^2 Cr$, $Cfy^2 Fe^2 Ni K^2$, $Cfy^2 Fe Cu K^4$ (en précipitant à froid).

Les sels de mercure et d'argent décomposent en partie le bleu soluble.

J'ai lavé quelques-uns de ces sels par des acides faibles, de façon à me débarrasser des oxydes qui auraient pu se déposer pendant la réaction et en dehors d'elle ; mais l'action de l'acide montre bien que nous avons affaire à des com-

posés parfaitement définis et stables. En effet, dans les composés qui ne renferment qu'un atome de fer en dehors du radical, il n'enlève que l'atome du métal qui se trouve avec le fer; dans les composés qui renferment 2 Fe en dehors du radical, il peut enlever un atome du métal et un atome de fer. J'ai obtenu ainsi :

$$Cfy^2FeZn^3, \quad Cfy^2Fe^2Cd^2, \quad Cfy^2FePb^3.$$

Ces composés n'ont pas changé d'aspect (sauf celui de plomb, qui est devenu blanc bleuâtre); ils sont insolubles comme les précédents; on peut les laver à l'acide autant qu'on veut, ils ne lui abandonnent plus rien. L'interprétation de leur constitution est fort embarrassante. On ne peut pas les considérer comme une combinaison de protocyanure ou de percyanure de fer $CfyFe^2$ ou $CfyFe$ avec un ferro ou un ferricyanure métallique $CfyM^4$ ou $CfyM^3$, car ces ferro ou ces ferricyanures auraient un nombre d'atomes du métal double de celui que possèdent les ferro ou les ferricyanures de ces métaux. En effet, on aurait $CfyFe, CfyZn^4$ et $CfyFeCfyZn^3$, tandis que le ferrocyanure de zinc est $CfyZn^2$ et le ferricyanure Cfy^2Zn^3. On ne peut pas non plus les considérer comme des combinaisons de cyanures de fer avec des oxydes métalliques, car il n'est pas possible d'admettre que l'acide, en agissant sur eux, ne les enlève pas complétement. Reste une interprétation plus compliquée, mais qui a l'avantage d'expliquer tous ces sels, à l'exception de celui de plomb qui est aussi le seul qui change de couleur par l'action de l'acide acétique et qui peut être mélangé avec de l'oxyde de fer; il serait, dans ce cas, Cfy^2FePb^4 et rentrerait dans la règle générale. En admettant que, dans la réaction des sels métalliques sur le bleu soluble, il se forme un nouveau radical ferrocyanogéné $(Cfy^2Fe) = (Cy^{12}Fe^3)$, et que ce radical pût se combiner avec 6 ou 8 atomes d'hydrogène pour former des acides hypothétiques $(Cfy^2Fe)H^6$ et $(Cfy^2Fe)H^8$, toutes

les formules ne présentent plus rien d'anormal. Elles seraient :

$(Cfy^2Fe)Zn^4$, $(Cfy^2Fe)FeCd^2$, $(Cfy^2Fe)FeMnK^2$, $(Cfy^2Fe)FeCr$, ...

J'ai obtenu un sel de la même série par un autre procédé. Nous avons vu plus haut qu'en traitant à chaud le bleu soluble par du perchlorure de fer, on obtenait du bleu de France, ou tout au moins un composé qui a la même formule sans avoir les mêmes propriétés; car le bleu de France, préparé par le procédé ordinaire, est tout à fait instable et se transforme, même à l'état humide, en bleu de Prusse. Ce bleu de France, traité sur le filtre par du prussiate jaune et lavé ensuite à l'eau distillée, devient peu à peu soluble, et lorsqu'on analyse la liqueur au moment où elle passe tout à fait bleue, elle contient un sel dont la composition est

$$Cfy^2Fe^2K^4 = (Cfy^2Fe)FeK^4;$$

Ce sel demande... Fe : Fe : K = 56 : 56 : 78. Trouvé : 56 : 59 : 78.

La réaction peut s'expliquer ainsi :

$$2\,Cfy^2Fe^3 + 6\,Cfy\,K^4 = 3\,(Cfy\,Fe)\,FeK^4 + 4\,Cfy\,K^3.$$

Il y aurait là, on le voit, une classe nouvelle de sels à étudier.

Examinons maintenant la composition et les propriétés du bleu soluble. On le prépare par deux procédés : soit avec du prussiate jaune et un persel de fer, soit avec le prussiate rouge et un sel de protoxyde de fer. Dans les deux cas, la manière de procéder est fort simple; on prend un excès de sel potassique qui précipite le bleu, et on lave par décantation ou sur un filtre jusqu'à ce que le bleu se dissolve. En jetant les premières eaux et en ne recueillant que la liqueur bleu foncé, on est sûr d'avoir le bleu soluble très-pur. Si l'on veut l'avoir sec, il n'y a qu'à le précipiter par un peu d'alcool (il est tout à fait insoluble dans l'eau alcoolisée), à le recueillir sur un filtre et à le

sécher. Il ne se conserve pas à l'état sec; sa poudre dégage toujours une forte odeur d'acide cyanhydrique; on ne peut donc avoir que d'une façon approximative la quantité d'eau qu'il contient. Mes nombreux dosages se rapprochent assez bien de la formule $Cfy^6 Fe^6 K^6, 18 H^2O$. Pour avoir un dosage exact des deux fers et de la potasse, il faut opérer sur le bleu encore humide. On le décompose à chaud par l'ammoniaque, on calcine l'oxyde de fer qui se dépose, on évapore les eaux de lavage, on traite le résidu par quelques gouttes d'acide sulfurique, et l'on calcine en ajoutant du carbonate d'ammoniaque. On a ainsi de l'oxyde de fer et du sulfate de potasse, qu'on sépare facilement au moyen de l'eau. De nombreuses analyses m'ont donné les chiffres suivants :

Fe : Fe : K = 56 : 57 : 36. Le calcul exige 56 : 56 : 39.

La puissance colorante du bleu est très-grande, car une solution saturée et possédant une couleur bleue excessivement foncée contient $0^{gr},7$ du composé anhydre ou $0^{gr},84$ du composé à $18 H^2O$ par 100 grammes de solution.

Le bleu soluble d'ammoniaque, préparé de la même façon que le bleu de potasse, en remplaçant le ferrocyanure de potassium par du ferrocyanure d'ammonium, est beaucoup plus stable; il se laisse sécher sans se décomposer sensiblement. Il est plus soluble, l'alcool ne le précipite pas de sa solution.

L'analyse m'a donné :

$$Cfy^6 Fe^6 (NH^4)^6, 9 H^2O.$$

	Calculé.	Trouvé.
Cy..........	0,4984	
Fe..........	0,1789	0,1749
Fe..........	0,1789	0,1769
NH^4.........	0,0575	0,0606
H^2O........	0,0863	
	1,0000	

Les métaux alcalino-terreux ne paraissent pas donner de bleu soluble. J'ai essayé d'en préparer avec du ferrocyanure de baryum qu'on peut avoir très-pur : je n'ai obtenu qu'un bleu insoluble.

Bleu de Prusse. — Sa composition est très-constante; elle est toujours représentée par la formule Cfy^3Fe^4, mais la quantité d'eau qu'il retient est variable suivant le mode de préparation : il est d'ailleurs excessivement hygroscopique et se sèche difficilement dans le vide. Du bleu préparé avec du perchlorure de fer et soigneusement séché m'a donné :

$$Cfy^3Fe^4,\ 8H^2O.$$

	Calculé.	Trouvé.
Cy...........	0,4662	
Fe	0,1673	0,168
Fe	0,2231	0,222
H^2O..........	0,1434	
	1,0000	

Le bleu préparé avec du sulfate de peroxyde de fer m'a donné $4H^2O$, celui préparé avec le nitrate, $9H^2O$. Enfin, lorsqu'on analyse le précipité obtenu par le prussiate rouge et un protosel de fer, et qui est resté pendant quelque temps à l'air, même à l'état humide sur le filtre, on trouve du bleu de Prusse avec $6H^2O$.

Parmi les propriétés du bleu de Prusse, il en est une qui est fort curieuse et que je n'ai pas trouvée dans les ouvrages de Chimie. Il se dissout totalement à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré en donnant une solution jaune d'ambre, fort semblable à une solution de perchlorure de fer. Il suffit de quelques gouttes d'eau pour le précipiter avec sa couleur bleue ordinaire. Lorque l'opération a été bien conduite, on ne retrouve pas trace de fer dans la liqueur qui surnage; le bleu s'est dissous et s'est précipité sans éprouver aucun changement de composition.

J'ai profité de cette solubilité pour essayer de le cristalliser, soit par refroidissement, soit par évaporation, mais ces essais ont toujours donné des résultats négatifs : car, même au microscope, sous de forts grossissements, on ne voit, dans les granules bleus qui se déposent, aucune apparence de forme géométrique. Le bleu de Prusse et le bleu soluble semblent être des types de corps colloïdes.

Bleu de France. — On ne l'obtient vraiment pur qu'en précipitant du bleu soluble par du perchlorure de fer à chaud. Dans ces conditions, il est stable, et l'analyse que j'en ai donnée plus haut conduit à un rapport absolument rapproché du rapport théorique. Lorsqu'on le lave avec de l'acide chlorhydrique, même très-faible, ou qu'on le dissout dans l'acide chlorhydrique concentré et qu'on le précipite ensuite par l'eau, il se transforme en bleu de Prusse, et l'on retrouve dans les eaux de lavage la quantité de fer exactement correspondante à la réaction.

$$\underbrace{3\,Cfy^2Fe^3}_{I} + 2\,HCl = 2\,Cfy^3Fe^4 + \underbrace{FeCl^2}_{II}.$$

$$I:II = 56:9,3. \quad \text{Trouvé}.. \quad 56:7.$$

Le bleu de France ne peut pas se combiner directement avec le prussiate rouge pour produire du bleu soluble.

13. *Ferrocyanure de lanthane.*

$$CfyLaK,\ 4H^2O.$$

Je renvoie, pour les remarques générales, au ferrocyanure de cérium :

	Calculé.	Trouvé.	M. Clève.
Cy	0,3376	»	»
Fe	0,1212	0,1176	0,1209
La	0,3009	0,3033	0,3095
K	0,0844	0,0730	0,0850
H^2O	0,1559	»	»
	1,0000		

14. *Ferrocyanures de manganèse.*

(A) $5CfyMn^2, 4CfyK^4, 4H^2O$ .... Blanc rosé.
(B) $CfyMn^2, 7H^2O$ .... Café au lait.

Le sel (A) se prépare en précipitant du prussiate jaune par un sel de manganèse. Sa composition est si complexe que j'ai cru avoir affaire à un mélange ; mais des analyses nombreuses sur des précipités obtenus soit avec un excès de sel de manganèse, soit avec un excès de prussiate, m'ont donné des chiffres très-concordants conduisant à la formule ci-dessus. Le sel étant soluble dans l'acide chlorhydrique faible, je précipitais le manganèse par le carbonate d'ammoniaque, et je dosais le fer dans la liqueur filtrée au moyen du permanganate de potasse. On avait la potasse en calcinant une autre portion du sel, en reprenant par l'eau et dosant la potasse à l'état de chlorure ou de sulfate.

Le sel (B) s'obtient en précipitant l'acide ferrocyanhydrique par un sel de manganèse; peu importe, d'ailleurs, que l'acide ou le sel soit en excès.

	(A)			(B)	
	Calculé.	Trouvé.		Calculé.	Trouvé.
Cy.....	0,4444	»	Cy.....	0,3480	»
Fe.....	0,1597	0,1594	F......	0,1248	0,1234
Mn....	0,1749	0,1769	Mn....	0,2462	0,2438
K.....	0,1977	0,1882	H^2O...	0,2810	»
H^2O...	0,0228	»		1,0000	
	1,0000				

15. *Ferrocyanures de molybdène.*

(A) $CfyMo^8 CfyK^4, 40H^2O$.. Brun très-foncé.
(B) $CfyMo^4, 20H^2O$ .... Brun plus clair.
(C) $CfyMo^2, 8H^2O$........ Brun jaunâtre.
(D) $CfyMo^2, 14H^2O$........ Brun comme (B) ou brun clair.

Le sel (A) se prépare en précipitant le prussiate jaune par du molybdate d'ammoniaque acidulé; il faut un grand excès de molybdate, le sel qui se forme étant soluble dans le prussiate. M. Atterberg, dans le travail que j'ai déjà cité (p. 438), a préparé avec un excès de molybdate potassique un sel auquel il donne la formule :

$$Cfy^2K^2(MoO^2)^3(MoO^3)^2,\ 20H^2O.$$

J'ignore par quelles considérations ou quels essais analytiques, il admet dans ce ferrocyanure l'existence des *oxydes* de molybdène; je ne m'explique pas non plus comment il se fait que, pour un composé préparé dans des conditions identiques, nous soyons arrivés à des résultats si différents. Une coïncidence entre les chiffres de M. Atterberg et mes chiffres à moi m'a cependant frappé. J'ai :

	(A)		
	Calculé.	Trouvé.	M. Atterberg.
Cy......	0,1509	»	»
Fe......	0,0541	0,054	0,0752
Mo	0,3714	0,364	0,3203
K......	0,0755	0,075	0,0488
H^2O.....	0,3481	»	»
	1,0000		

En intervertissant les chiffres du fer et de la potasse, on retombe dans les nombres que j'ai obtenus. L'auteur se serait-il trompé en calculant son analyse? Dans ce cas, l'écart entre nos dosages du molybdène s'expliquerait suffisamment par les difficultés extrêmes qu'on éprouve dans l'analyse des ferrocyanures de ce métal, difficultés dont il sera parlé plus loin.

M. Atterberg décrit encore un sel qu'il obtient en employant un excès de prussiate jaune, et auquel il donne la formule $Cfy^2K^6(MoO^2)(MoO^3)^3,\ 12H^2O$. Je ne sais pas

par quel procédé l'auteur a pu avoir ce composé très-soluble, à l'état de pureté.

Le sel (B) s'obtient en précipitant du prussiate jaune par du chlorure de molybdène ou un sel quelconque d'oxyde de molybdène; le sel (C), en précipitant de l'acide ferrocyanhydrique par du molybdate d'ammoniaque en excès; le sel (D) en précipitant le molybdate par un excès d'acide ferrocyanhydrique. Ce dernier est très-soluble dans l'eau; on le précipite de sa dissolution par l'alcool et on le lave à l'eau alcoolisée.

Tous les ferrocyanures de molybdène, mais particulièrement les deux premiers, sont peu stables; ils se décomposent rapidement à l'air, excepté le sel (C) qui se conserve assez bien. Ils sont très-solubles dans l'ammoniaque, qui les décompose en molybdate et en ferrocyanure ammoniques; les acides reprécipitent du ferrocyanure de molybdène. Le sel (C) est précipité de sa dissolution ammoniacale à l'état de sel (D). Les deux sels (C) et (D), si différents d'aspect, ont la même composition et ne se distinguent que par la quantité d'eau qu'ils contiennent. Si les quantités employées d'acide ferrocyanhydrique et de molybdate d'ammoniaque sont juste suffisantes pour se saturer, la couleur du sel qui se précipite est intermédiaire entre le brun et le blanc jaunâtre : c'est un brun très-clair, se rapprochant beaucoup de la couleur du sel (B) de manganèse. Sa composition dans ce cas est la même que celle du composé (D).

L'analyse de tous ces composés est fort difficile, tous les procédés de séparation du fer et du molybdène étant très-défectueux. J'ai fait plusieurs dizaines de dosages en employant les méthodes connues; j'ai essayé des méthodes nouvelles, et je me suis convaincu que, dans l'état actuel de nos connaissances, il n'était pas possible d'arriver à une séparation quelque peu exacte. Le procédé qui réussit encore le mieux, et qui, dans tous les cas, est de beaucoup

le plus expéditif, consiste à traiter le mélange des deux métaux, préalablement oxydés au moyen de l'acide nitrique, par de l'ammoniaque qui dissout le molybdène à l'état d'acide molybdique et laisse le fer. L'opération n'est cependant pas aussi facile qu'on pourrait le croire, car il peut rester un peu d'oxyde de molybdène insoluble dans l'ammoniaque. Je n'ai pas trouvé ce procédé dans les Traités d'analyse. On peut doser également le molybdène en présence du fer par le procédé volumétrique proposé par M. Pisani. On réduit le mélange par l'acide chlorhydrique et le zinc, et l'on dose au permanganate. Le molybdène s'oxyde d'abord, et l'on arrête l'opération au moment où la liqueur devient incolore, c'est-à-dire lorsque tout le molybdène est passé à l'état d'acide molybdique; le fer ne s'oxyde que lorsqu'on ajoute une nouvelle quantité de permanganate. Mais, outre qu'il n'est pas commode de trouver le point précis qui sépare les deux phases de l'opération, on n'a aucun contrôle pour s'assurer que tout le molybdène a été complétement réduit par le zinc, cette réduction se faisant, d'ailleurs, avec une extrême lenteur.

	(B)			(C)	
	Calculé.	Trouvé.		Calculé.	Trouvé.
Cy......	0,1695	»	Cy.....	0,2846	»
Fe......	0,0609	0,059	Fe.....	0,1022	0,1042
Mo......	0,4174	0,416	Mo	0,3503	0,3544
H^2O.....	0,3522	»	H^2O....	0,2629	»
	1,0000			1,0000	

	(D)	
	Calculé.	Trouvé.
Cy.....	0,2378	»
Fe.....	0,0854	0,0895
Mo	0,2927	0,2814
H^2O ...	0,3841	»
	1,0000	

16. *Ferrocyanures de nickel.*

(A) $CfyNi^2, CfyK^4, 6H^2O$ ..... Gris rosé.

(B) $Cfy^3Ni^6K^2, CfyK^4, 13H^2O$.. Vert clair.

(C) $CfyNi^2, 14H^2O$ ou $11H^2O$. Brun foncé ou gris verdâtre.

(D) $\begin{cases} Cfy^4Ni^7, 47H^2O \\ = 2CfyNi^2, Cfy^2Ni^3, 47H^2O. \end{cases}$ Vert sale.

Les remarques générales que j'ai données à propos des sels de cobalt s'appliquent ici. Les sels (A) et (B) s'obtiennent avec le prussiate jaune, le dernier avec un excès de celui-ci ; les sels (C) et (D) avec l'acide ferrocyanhydrique, le premier avec un excès de sel de nickel. Le sel (C) a $14H^2O$ lorsqu'il est précipité dans des liqueurs froides, et $11H^2O$ lorsque la précipitation a été faite à chaud ; il est brun dans le premier cas et gris vert dans le second ; je l'ai obtenu également avec $11H^2O$, en précipitant le ferrocyanure de baryum par un excès de chlorure de nickel. En employant un excès de ferrocyanure de baryum, j'ai obtenu un sel dont l'analyse, insuffisamment exacte, il est vrai, m'a conduit à la formule $Cfy^3Ni^6Ba^2$.

	(A)			(B)	
	Calculé.	Trouvé.		Calculé.	Trouvé.
Cy.....	0,3870	»	Cy.....	0,3737	»
Fe.....	0,1389	0,1442	Fe.....	0,1341	0,1316
Ni.....	0,1464	0,1450	Ni.....	0,2120	0,2056
K......	0,1937	0,1864	K......	0,1401	0,1470
H^2O....	0,1340	»	H^2O....	0,1405	»
	1,0000			1,0000	

	(C)			(D)	
	Calculé.	Trouvé.		Calculé.	Trouvé.
Cy.....	0,2680	»	Cy.....	0,2455	»
Fe.....	0,0962	0,0937	Fe.....	0,1064	0,1067
Ni.....	0,2028	0,2076	Ni.....	0,1462	0,1940
H^2O....	0,4330	»	H^2O....	0,4019	»
	1,0000			1,0000	

17. *Ferrocyanures de niobium.*

(A) $Cfy^2Nb^{16}K, 67H^2O$.

(B) $Cfy\,Nb^{12}K^2, 39H^2O$.

Ces composés sont très-probablement des mélanges de ferrocyanures de niobium et d'acide niobique. En effet, le niobate de potasse ne précipite pas le prussiate jaune; le précipité brun ne se forme que lorsqu'on ajoute une assez grande quantité d'acide chlorhydrique ou sulfurique, et ces acides précipitent, comme on sait, l'acide niobique. Le sel (A) a été obtenu en ajoutant un grand excès de prussiate jaune avant la précipitation par l'acide chlorhydrique. Les composés (A) et (B) ont le même aspect : ce sont des précipités bruns qui peuvent se sécher sans décomposition.

	(A)			(B)	
	Calculé.	Trouvé.		Calculé.	Trouvé.
Cy.....	0,0983	»	Cy......	0,0736	»
Fe.....	0,0352	0,0359	Fe......	0,0264	0,026
Nb.....	0,4740	0,4809	Nb......	0,5321	0,573
K.....	0,0122	0,0100	K.......	0,0368	0,026
H^2O...	0,3803	»	H^2O.....	0,3311	»
	1,0000			1,0000	

M. Atterberg a également analysé le ferrocyanure de niobium, qu'il décrit comme un précipité brun, et auquel il attribue la formule $Cfy^6(NbO)^5K^9, 10H^2O$. Il donne les chiffres suivants :

	Calculé.	Trouvé.
Nb...........	0,2067	0,2081
K............	0,1548	0,1541
Fe............	0,1476	0,1262

Le fer se dosant toujours facilement, l'écart entre le calcul et l'analyse est trop considérable; le rapport trouvé

entre le fer et le niobium ne correspond d'ailleurs pas à la formule. En recalculant l'analyse de M. Atterberg, on arrive à $CfyNbK^2, 4H^2O$, qui demande 20,61 Nb, 17,10 K et 12,30 Fe; ou mieux à $Cfy^3Nb^3K^5, 12H^2O$, qui demande 21,21 Nb, 14,17 K et 12,56 Fe. En prenant en considération les pertes qu'on a facilement dans le dosage de la potasse, c'est peut-être la première formule qu'il faut adopter. Ne connaissant pas en détail le mode de préparation du sel employé par M. Atterberg, je ne puis juger des causes de la différence dans les résultats auxquels nous sommes arrivés.

18. *Ferrocyanure de plomb.*

$CfyPb^2, 3H^2O.$

Ce sel, qui se prépare soit avec le prussiate jaune, soit avec l'acide ferrocyanhydrique, a été analysé déjà par Berzélius. Il est très-constant dans sa composition, mais, au contraire de la plupart des ferrocyanures métalliques, il perd toute son eau à 100 degrés.

L'analyse que j'en ai faite m'a donné des chiffres très-rapprochés de ceux de Berzélius.

Ce sel peut être employé avec avantage à l'analyse des ferrocyanures solubles; car, d'après son poids, on déduit aisément la quantité de cyanogène et de fer. Il est absolument insoluble dans l'eau, l'ammoniaque et les acides.

19. *Ferrocyanures de titane.*

(A) $Cfy^2Ti^3K^3, 11H^2O.$

(B) $11CfyTi^2, CfyK^4, 43H^2O.$

(C) $Cfy^2Ti^7, 25H^2O.$

J'ai préparé ces divers sels en précipitant le prussiate jaune avec de l'oxychlorure de titane; le sel (A) en employant un excès du premier, le sel (B) en employant un

excès, et le sel (C) un grand excès du second. Ce sont des précipités bruns assez semblables aux ferrocyanures bruns de molybdène. Le sel (A) est soluble dans le ferrocyanure, et ne s'y dépose que difficilement sous forme de précipité gélatineux. Le sel (C) est peut-être un mélange de ferrocyanure de titane avec l'oxyde ou l'acide titanique.

	(A).			(B).	
	Calculé.	Trouvé.		Calculé.	Trouvé.
Cy......	0,3510	»	Cy......	0,3500	»
Fe......	0,1260	0,130	Fe......	0,1256	0,119
Ti......	0,1687	0,167	Ti......	0,2057	0,215
K......	0,1316	0,112	K......	0,0292	0,026
H^2O.....	0,2227	»	H^2O.....	0,2895	»
	1,0000			1,0000	

	(C).	
	Calculé.	Trouvé.
Cy............	0,2549	»
Fe............	0,0915	0,0936
Ti............	0,2800	0,2800
H^2O..........	0,3676	»
	1,0000	

M. Atterberg a décrit deux ferrocyanures de titane préparés avec du prussiate jaune et de l'acide titanique dissous dans l'acide sulfurique. Il leur donne les formules suivantes :

$$Cfy^2(TiO)^3K^2, 23H^2O \quad \text{et} \quad Cfy^6(TiO)^{11}K^2, 110H^2O.$$

Le premier de ces composés est obtenu avec un excès de prussiate jaune. Ces sels me paraissent identiques à mes sels (A) et (B). La quantité d'eau beaucoup plus grande que l'auteur a trouvée provient de ce qu'il a probablement séché ses précipités à l'air libre; la quantité moindre

de potasse trouvée dans le premier sel tient vraisemblablement à une erreur d'analyse, car, même en acceptant sa formule, l'écart, pour la potasse, entre le dosage et le chiffre calculé, est de près de 2 pour 100; quant à l'oxygène que M. Atterberg introduit dans ses formules, son existence est tout à fait hypothétique, et, d'ailleurs, nullement nécessaire pour expliquer la constitution des deux composés.

20. *Ferrocyanures de tungstène.*

(A) $CfyW^5K^2, 20H^2O$.

(B) $CfyW^2K, 7H^2O$.

Le premier est obtenu avec un excès de prussiate jaune, le second avec un excès de tungstate d'ammoniaque. Les deux sels sont solubles dans l'eau, comme les sels de niobium; ils ne se précipitent, comme eux, que par l'addition d'un acide. Les précipités rouge brun se lavent assez bien à l'eau acidulée. Ils constituent probablement des mélanges de ferrocyanure de tungstène et d'acide tungstique.

L'analyse m'a donné :

	(A).			(B).	
	Calculé.	Trouvé.		Calculé.	Trouvé.
Cy......	0,0992	»	Cy......	0,2094	»
Fe.....	0,0357	0,036	Fe......	0,0752	0,07
W......	0,5860	0,591	W......	0,4940	0,50
K......	0,0496	0,040	K......	0,0524	0,049
H^2O.....	0,2295	»	H^2O.....	0,1690	»
	1,0000			1,0000	

M. Atterberg dit qu'il n'a pas pu laver le précipité, et que dans le sel impur il a trouvé 2Fe, 3W et 3K.

21. *Ferrocyanures d'uranium.*

(A) $3CfyU^2, CfyK^4, 12H^2O$.... } Bruns.
(B) $CfyU, 10H^2O$.......... }

Le premier de ces sels s'obtient en précipitant du prussiate jaune par un excès de nitrate d'urane. Lorsque le prussiate est en excès, il se forme un sel soluble qu'on ne pourrait pas laver convenablement. Le sel (B) a été obtenu en précipitant le prussiate jaune par un excès de sel vert d'urane. Ils sont tous les deux assez stables et se sèchent dans le vide sans décomposition.

(A).

	Calculé.	Trouvé.
Cy......	0,2169	»
Fe......	0,0779	0,076
U.......	0,5007	0,493
K.......	0,0543	0,060
H^2O.....	0,1502	»
	1,0000	

(B).

	Calculé.	Trouvé.
Cy......	0,2468	»
Fe......	0,0886	0,09
U.......	0,3798	0,369
H^2O.....	0,2848	»
	1,0000	

M. Atterberg a analysé aussi le sel (A); il lui donne pour formule $Cfy^4(UO^2)^6K^4, 12H^2O$.

Sauf l'oxygène, c'est, comme on le voit, la même formule que la mienne. Il a, de plus, préparé le sel soluble obtenu avec un excès de prussiate. Il lui donne pour formule $Cfy^4(UO^2)^5K^6, 12H^2O$.

22. *Ferrocyanure de vanadium.*

Cfy^6VK^{18}.

Les vanadates et les sels d'oxyde de vanadium précipitent le prussiate jaune.

Les précipités produits sont excessivement volumineux,

d'une couleur vert clair, et un peu solubles dans l'eau. J'ai fait de nombreux essais pour déterminer leurs formules, mais il m'a été impossible de séparer avec une exactitude suffisante le vanadium du fer et de la potasse. Tous les procédés de dosage du vanadium sont absolument mauvais, et je ne crois même pas que son poids atomique déterminé par M. Roscoë soit à l'abri des contradictions. Le vanadite d'ammoniaque, le plus insoluble des sels de vanadium, est relativement très-soluble, même dans une eau très-chargée de chlorhydrate d'ammoniaque; les eaux de lavage évaporées fournissent souvent plus de vanadium qu'il n'en est resté sur le filtre. Le sulfure vanadique, qu'il faut précipiter avec un acide, s'oxyde très-rapidement pendant le lavage, et donne des résultats tout aussi incertains. Les chiffres les plus probables que j'aie obtenus sont : Fe, 17,26 pour 100; V, 2,56 pour 100; K, 32,74 pour 100; ils correspondent à un sel anhydre dont j'ai donné ci-dessus la formule. La faible quantité de vanadium que ce sel renferme est assez probable; car, avec une très-petite quantité d'oxyde de vanadium, on obtient un poids relativement considérable de précipité vert.

M. Atterberg décrit deux ferrocyanures de vanadium qu'il a préparés avec le bioxyde de vanadium :

$$Cfy^4(VO)^5K^6, 60H^2O \quad \text{et} \quad Cfy(VO)^2, 11H^2O.$$

De ces deux sels, verts tous les deux, le second a été obtenu en ajoutant un grand excès de bioxyde vanadique. J'ignore quelles méthodes analytiques l'auteur a employées.

23. *Ferrocyanure d'yttrium.*

$$CfyYK, 2H^2O.$$

Poudre blanche préparée avec du nitrate d'yttria et du prussiate jaune. Ce sel a été décrit et analysé par

MM. Clève et Hoeglund (*voir* les sels d'erbium). Ils ont trouvé :

	Calculé.	Trouvé.
Cy	0,4144	»
Fe	0,1487	0,1433
Y	0,2377	0,2409
K	0,1036	0,0930
H^2O	0,0956	»
	1,0000	

24. *Ferrocyanures de zinc.*

(A) $3CfyZn^2, CfyK^4, 12H^2O$ ... } Blancs.
(B) $CfyZn^2, 4H^2O$ .... } Blancs.

Le sel (A) se prépare avec du prussiate jaune et un sel quelconque de zinc, quelles que soient d'ailleurs les proportions employées de l'un ou de l'autre. Le sel (B) se prépare avec un sel de zinc et l'acide ferrocyanhydrique. L'excès d'acide ne modifie pas sa composition. On peut le préparer également en traitant par l'ammoniaque le ferricyanure de zinc :

$$4Cfy^2Zn^3 + 6NH^4 = 6CfyZn^2 + 2Cfy(NH^4)^3.$$

Dans ce cas, le sel prend $6H^2O$. Ces sels sont très-stables, absolument insolubles dans l'eau.

Il n'est pas possible de les analyser sans les décomposer. Je les traitais donc par l'acide sulfurique à chaud jusqu'à cessation complète de dégagement de gaz, et je séparais le zinc du fer par l'une des méthodes connues (de préférence au moyen de l'hydrogène sulfuré).

(A).

	Calculé.	Trouvé.
Cy......	0,3878	»
Fe......	0,1392	0,146
Zn......	0,2420	0,238
K.......	0,0970	0,091
H^2O.....	0,1340	»
	1,0000	

(B).

	Calculé.	Trouvé.
Cy......	0,3769	»
Fe......	0,1353	0,142
Zn......	0,3139	0,309
H^2O.....	0,1739	»
	1,0000	

Les sels de chrome, de mercure, d'or et de platine ne précipitent pas le prussiate jaune. L'acétate de fer, modifié par la chaleur, ne le précipite pas non plus.

RECHERCHES CHIMIQUES SUR LA COMPOSITION DES FEUILLES,

MODIFICATIONS RÉSULTANT DE L'AGE ET DE L'ESPÈCE,

PAR MM. P. FLICHE ET L. GRANDEAU,
Professeurs à l'École forestière.

Depuis leur sortie du bourgeon au printemps jusqu'au moment de leur chute à l'automne, les feuilles des végétaux ligneux à feuillage caduc subissent d'importantes modifications dans leur aspect extérieur; leur coloration notamment, le plus souvent jaunâtre ou rougeâtre à l'origine, prend une belle teinte verte pour passer ensuite au rouge ou au jaune, puis au brun à l'époque de leur chute. A ces variations correspondent des faits physiologiques du plus haut intérêt. D'abord à l'état de croissance la feuille, lorsqu'elle a acquis toutes ses dimensions, devient l'organe d'élaboration des principes immédiats qui doivent nourrir toutes les parties du végétal ou se déposer temporairement dans certains de ses tissus pour servir ultérieurement à des

actes nutritifs; puis son activité physiologique va en diminuant jusqu'au moment où, devenue inerte, elle tombe sur le sol pour s'y décomposer et concourir à la formation du terreau.

Il est évident que, pendant ces différentes phases de son existence, la feuille doit subir dans sa composition chimique des variations en rapport avec elles. Malgré tout l'intérêt qu'il y a à les étudier, les travaux sur ce sujet sont récents, peu nombreux et limités à quelques espèces ligneuses.

Le premier physiologiste qui se soit occupé de la question, Zöller [1], fit des analyses de feuilles de hêtre prises sur un arbre de 20 à 30 ans, planté en sol calcaire médiocre, rarement fumé, dans le jardin botanique de Munich. Rissmüller [2] répéta en les complétant ces recherches et en utilisant également un arbre du jardin de Munich. Le hêtre a été l'objet de nouvelles études de la part de Weber et de Dulk. On possède, en outre, des analyses de feuilles de chêne, de marronnier d'Inde, de noyer, de mélèze, d'épicéa, de pin sylvestre. Les résultats de tous ces travaux sont reproduits, rapprochés et discutés dans l'important ouvrage [3] publié récemment par le Dr Ebermayer, professeur à l'école forestière d'Aschaffenbourg, qui a dirigé certains d'entre eux. On voit que les matériaux fournis jusqu'à présent sur l'importante question qui nous occupe sont encore fort restreints; ils le sont à ce point que, dans le livre que nous venons de citer [4] le Dr Eber-

---

(1) Zöller, *Aschen Analysen von Buchenlaub während verschieden Wachsthumperioden. Nobbe's Landw. Versuchstationen*, VI, 1864, p. 23.

(2) Dr L. Rissmuller, *Ueber die Stoffwanderung in der Pflanze Nobbe's Landw. Vers.*, XVII, 1874.

(3) Dr E. Ebermayer, *Die Gesammte Lehre der Waldstreu*. Berlin, 1876. Analysé par l'un de nous dans le *Journal d'Agriculture pratique*, décembre 1875, janvier, février 1876.

(4) Ebermayer, o. c., p. 22.

mayer s'exprime ainsi : « Malheureusement les recherches faites jusqu'à ce jour se bornent aux espèces ligneuses citées plus haut. Ce serait certainement une œuvre méritoire pour les stations forestières, de les étendre aux arbres forestiers et de soumettre à l'analyse la même espèce provenant de hauteurs différentes au-dessus du niveau de la mer. »

Nous n'avons point étudié la même espèce à diverses altitudes, mais nous avons recherché les modifications apportées par l'âge dans les feuilles de quatre espèces ligneuses qui n'avaient point encore été l'objet d'un semblable travail. Ce sont : le robinier (*Robinia pseudo-acacia* L.), le merisier (*Cerasus avium* Moench), le châtaignier (*Castanea vulgaris* Lam) et le bouleau (*Betula alba* Auct.).

En outre, en les recueillant sur des arbres ayant crû sur le même sol, nous avons voulu fournir des éléments à la solution d'une question aussi peu élucidée que celle dont nous venons de parler : à savoir dans quelle mesure les arbres diffèrent en ce qu'ils demandent au sol pour se constituer azote et éléments des cendres.

La récolte des feuilles a été faite dans le bois de Champfétu sur lequel nous avons déjà donné, dans un précédent travail (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 383), tous les détails nécessaires pour l'intelligence des études physiologiques que l'on peut y faire. Elle a eu lieu dans deux cantons situés sur le plateau, sur les limons tertiaires formant un sol siliceux par conséquent. Fort rapprochés l'un de l'autre, ils sont peu éloignés des *Quatre arpents* dont le sol a déjà été analysé. Nous avons expliqué, dans le travail que nous venons de rappeler, comment, le sol végétal formé par le terrain tertiaire dans la région qui nous occupe étant d'une remarquable uniformité, on pouvait se contenter d'une seule analyse pour de grandes surfaces. Nous nous sommes donc servis

de celle qui a été faite du sol des *Quatre arpents ;* mais, pour faciliter la lecture du présent Mémoire, nous croyons utile de la reproduire ici.

	Sol.	Sous-sol.
Eau	1,75	1,66
Matières combustibles	5,50	2,84
Chaux	0,35	0,20
Magnésie	0,38	0,47
Potasse	0,07	0,03
Soude	0,06	0,04
Acide phosphorique	0,64	0,42
Résidu	90,55	92,70
Acide carbonique	0,70	1,64
Totaux	100,00	100,00

Nous rappelons que l'analyse porte seulement sur la partie terreuse proprement dite du sol pris comme échantillon, abstraction faite de quelques silex et de tous les fragments arrêtés par le crible ; que le résidu comprend le fer et l'aluminium qui n'ont point été dosés, et la partie insoluble dans les acides, sable et argile. On a considéré comme terre végétale celle qui, sur une profondeur de 10 centimètres, se trouvait directement influencée par les débris organiques de toute nature, feuilles, fruits, ramilles, etc., qui la recouvraient. On a enlevé encore 10 centimètres et l'on est arrivé à une terre qui n'était plus sensiblement colorée par la matière organique, où l'on ne rencontre plus que des racines en petit nombre ; on l'a fouillée sur 10 à 15 centimètres ; c'est ce que l'on a considéré comme le sous-sol.

Les feuilles des quatre espèces étudiées ont été récoltées du printemps à l'automne de 1874. Celles de merisier, de châtaignier et de bouleau ont été prises dans le canton du Cellier, sur les rejets d'un taillis en bon état, dans sa neuvième année. Celles de robinier l'ont été au canton de la Grande-Madeleine, sur les rejets d'un taillis vigoureux,

dans sa cinquième année (quelques pieds âgés de dix ans). Toutefois l'espèce drageonnant abondamment, nous avons pu en recueillir aussi sur des drageons plus jeunes, mais en négligeant tous ceux qui n'avaient pas au moins deux ans. Nous aurions désiré prendre les feuilles des quatre espèces dans un taillis de même âge : la composition des peuplements ne nous l'a pas permis. Mais nous ne pensons pas qu'il y ait lieu de faire une grande différence entre les feuilles d'un taillis de neuf ans et celles d'un taillis de cinq ans. La récolte s'est faite au bord et à peu de distance d'un chemin de 7 mètres de largeur sur des sujets bien éclairés par conséquent. Nous avons eu soin en outre de les choisir assez nombreux, assez variés pour éviter de tomber sur quelque cas particulier. La feuille a toujours été récoltée avec son pétiole aussi entier que possible ; quant aux stipules elles ont été négligées ; elles se sont trouvées mélangées accidentellement parfois aux limbes et aux pétioles.

Nous allons donner les époques de récolte pour chaque espèce et décrire l'état présenté alors par le végétal et spécialement par ses feuilles.

1. *Robinier.*

2 mai 1874. — Temps sec ; plusieurs des rejets sur lesquels sont prises les feuilles ont de nombreux boutons à fleur ; les nouvelles pousses sont très-molles, en voie d'allongement, les feuilles le sont également ; elles présentent une coloration verte, généralement jaunâtre ou rougeâtre ; les plus grandes atteignent à peine leur taille normale ; une de celles-ci a $0^m,115$ de longueur et sa plus grande foliole $0^m,031$ de longueur sur $0^m,012$ de largeur. Nous avons recueilli des feuilles de toutes dimensions sans descendre au-dessous de celles qui avaient 15 millimètres de longueur.

3 juillet. — Temps sec, clair et très-chaud. Les pousses ont rarement achevé leur végétation, cela est vrai des plus vigoureuses surtout; cependant l'extrémité de plusieurs est près de se détacher et pour quelques-unes cette chute a déjà eu lieu; les feuilles sont inégalement développées, mais d'un beau vert; quelques-unes commencent à jaunir. Il en est qui, par suite sans doute de la sécheresse de la saison, ont à peine atteint la moitié de leur taille normale, mais, pour le plus grand nombre, il en est autrement et une qui présente des dimensions moyennes un peu fortes a $0^m,29$ de longueur; ces folioles ont $0^m,036$ de longueur sur $0^m,019$ de largeur. Les fruits, assez nombreux, sont en voie d'accroissement.

8 septembre. — Temps sec, clair et chaud. Les pousses ont en général achevé leur végétation, les feuilles sont complétement normales, d'un beau vert, mais un peu mates et molles, ce qui est caractéristique de l'espèce. L'excessive sécheresse en a fait tomber un certain nombre; les fruits ont atteint leurs dimensions normales, mais ils ne sont pas encore mûrs.

13 octobre. — Temps sec, mais rosées abondantes le matin; la récolte a été faite seulement après midi, afin de ne pas prendre des feuilles mouillées. Quelques feuilles sont encore vertes, le plus grand nombre devient d'un beau jaune, ou d'un jaune sale, un peu verdâtre, et tombe assez activement. Les fruits sont arrivés à complète maturité. La récolte a porté exclusivement sur des feuilles mortes, mais afin d'avoir seulement celles-ci, et avant toute perte de matière, on a eu soin de ne prendre que celles tombées dans la journée, ou qu'une très-légère secousse imprimée au rameau amenait à s'en détacher. Cette observation s'applique à la dernière récolte des trois autres espèces étudiées.

2. *Merisier.*

28-29 avril. — L'accroissement en longueur des pousses n'est point encore terminé. Les feuilles ont à peu près atteint tout leur développement; une des plus longues a $0^m,127$ de longueur y compris le pétiole (23 millimètres) et $0^m,056$ de largeur. Elles sont déjà bien vertes, mais elles sont d'une teinte beaucoup moins foncée que celles arrivées à l'état adulte. Quant aux organes de reproduction, ils sont à tous les états, depuis des fleurs qui s'épanouissent jusqu'à des fruits ayant la grosseur d'un pois moyen. Nous avons recueilli des feuilles de toutes dimensions en négligeant celles de longueur inférieure à 1 centimètre.

3 juillet. — L'accroissement en longueur des pousses est terminé, elles commencent à s'aoûter; les bourgeons sont bien constitués, le terminal paraît caduc. Les fruits sont en général tombés ou récoltés. Les feuilles d'un vert aussi foncé que le comporte l'espèce sont fermes, une prise parmi les belles a $0^m,144$ de longueur, pétiole compris (33 millimètres) et $0^m,063$ de largeur maximum.

7 septembre. — Quelques feuilles inférieures ont séché par suite de l'excessive sécheresse, mais celles qui persistent sont fermes, d'un beau vert. Celles-ci seules ont été recueillies.

2 octobre. — Quelques feuilles sont encore à peu près entièrement vertes; l'immense majorité devient jaune mat ou rougeâtre, plusieurs présentent des taches brunes plus ou moins étendues. Elles tombent abondamment.

3. *Bouleau.*

30 avril. — Les pousses ont, en général, fourni leur bourgeon terminal et elles présentent déjà une certaine

rigidité. Les fleurs ont été médiocrement abondantes, quelques pieds cependant sont assez chargés de jeunes fruits. Les feuilles ont atteint leur taille ; elles sont fermes, moins cependant qu'elles le seront plus tard, d'un beau vert; des glandes résineuses sur les nervures surtout à la face inférieure les rendent un peu poissantes.

14 septembre. — La grande sécheresse a fait tomber plus de feuilles chez cet arbre que chez les autres ; les feuilles qui ont persisté sont d'un beau vert, luisantes, fermes, les glandes sont moins actives; fruits à maturité.

9-15 octobre. — La récolte a duré plusieurs jours à cause des petites dimensions des feuilles chez l'espèce qui n'a permis d'en récolter qu'un poids faible chaque jour en s'astreignant aux conditions indiquées plus haut. Les fruits étaient, en général, disséminés, les feuilles vertes en totalité ou en partie devenues rares, les autres d'un beau jaune légèrement brun avec les dents souvent un peu plus foncées ; elles étaient fermes, et les glandes desséchées.

4. *Châtaignier.*

1er mai. — Les jeunes pousses n'ont généralement pas terminé leur accroissement en longueur, aucune d'elles ne porte de fleurs. Les feuilles de dimensions variables ne sont pas à taille : une des plus grandes a $0^{m},152$ de longueur sur $0^{m},058$ de largeur ; elles sont molles, d'un vert jaunâtre, peut-être un peu plus velues qu'à l'automne, mais surtout elles portent un nombre considérable de petites glandes jaunâtres pluricellulaires, sécrétant une matière résineuse qui les rend facilement adhérentes ; celles-ci sont situées sur les deux faces, mais spécialement sur l'inférieure qui en est couverte. On a recueilli seulement les feuilles ayant plus de 3 centimètres de longueur.

16 septembre. — Les châtaigniers ont perdu peu de feuilles par suite de la sécheresse, mais ils ont souffert de

la gelée qui les a atteints peu de temps après la récolte du mois de mai ; des feuilles de seconde génération se sont développées en plus ou moins grande quantité sur presque tous les pieds. On a eu soin d'en récolter seulement parmi celles provenant de la première végétation et nullement atteintes par la gelée. Elles étaient le plus souvent très-faciles à distinguer, fermes, d'un beau vert, et présentant encore surtout à la face inférieure de nombreuses glandes en activité.

12 octobre. — Presque toutes les feuilles sont tombées ou devenues complétement jaunes, même en partie brunes et sèches ; encore luisantes dans les régions jaunes, elles sont mates dans les autres, elles ont perdu de leur fermeté, et les glandes sont devenues très-rares.

On voit qu'il y a eu quatre récoltes pour le robinier et le merisier ; on s'est borné à trois pour les deux autres espèces : pour le bouleau, parce que le temps a manqué pour faire celle du mois de juillet ; pour le châtaignier, parce que cette date était trop rapprochée de la gelée qui avait agi d'une façon si fâcheuse sur lui.

Nous n'avons pas fait l'analyse quantitative de l'ensemble des principes immédiats non azotés autres que la cellulose ; il nous a semblé plus intéressant d'étudier au microscope, en nous servant de l'iode, la répartition du plus important d'entre eux, la fécule ; en même temps nous avons examiné l'état de la chlorophylle. Nous allons donner le résultat de nos observations pour chaque espèce.

5. *Robinier.*

2 mai. — La chlorophylle est déjà bien constituée ; la fécule abondante remplit la plupart des cellules, elle est très-visible, même à l'œil nu.

3 juillet. — La chlorophylle est en grains d'un très-beau vert ; on remarque seulement des traces de fécule

dans le parenchyme, la quantité est plus forte dans la nervure principale de chaque foliole sans être bien grande; elle augmente dans le pétiolule autour du faisceau libérien.

7 septembre. — La chlorophylle reste normale; la fécule manque dans les petites nervures, on en trouve peu dans la nervure principale et dans le pétiolule ; elle est abondante au contraire dans le parenchyme, surtout auprès des nervures, le parenchyme serré de la face supérieure en renferme aussi une plus grande quantité que le tissu lacunaire inférieur. Dans l'ensemble le parenchyme renfermait à peu près les deux tiers de ce qu'il pourrait contenir en le supposant plein.

13 octobre. — La chlorophylle est complétement altérée et remplacée par une substance jaune; il en reste peut-être un peu, mais cela est douteux, dans les feuilles qui sont d'un jaune légèrement verdâtre; la fécule fait complétement défaut dans les nervures : on en trouve seulement quelques grains difficiles à rencontrer dans les feuilles complétement jaunes; elle est un peu plus abondante dans les autres, où l'on trouve même quelques cellules pleines, mais elle y est encore très-rare.

6. *Merisier*.

20-29 avril. — La chlorophylle est belle; il y a des traces importantes de fécule; quelques cellules sont pleines de cette substance, elle y est en petits grains; mais on n'aperçoit pas à l'œil nu, ni même à la loupe, le résultat du traitement par l'iode.

3 juillet. — La chlorophylle est en beaux grains; le pétiole et la nervure principale sont assez riches en fécule; il y en a un peu jusque dans les nervilles. Le parenchyme est tellement riche en matières azotées que cela gêne un peu l'observation ; cependant on peut constater des traces très-nettes, mais faibles de fécule.

7 septembre. — Chlorophylle encore bien organisée. Il y a de la fécule en petite quantité dans le pétiole; elle est plus abondante dans la nervure principale où elle est, du reste, irrégulièrement répartie; mais elle est surtout en amas considérables dans le parenchyme, de préférence dans l'inférieur et auprès des nervures que la coloration de ces dépôts par l'iode fait ressortir; dans l'ensemble de la feuille il en renferme au moins la moitié de ce qu'il pourrait contenir.

2 octobre. —Chlorophylle désorganisée. Traces de fécule dans le pétiole, les nervures et le parenchyme, mais encore plus faibles que chez les autres espèces et absolument insignifiantes; comme toujours, elles sont fort irrégulièrement réparties.

7. *Bouleau.*

30 avril. — La chlorophylle est belle, il y a des traces de fécule en gros grains.

14 septembre. — La chlorophylle reste bien constituée. La fécule est abondante dans le pétiole; on en trouve un peu moins, mais toujours beaucoup dans la nervure principale et jusque dans les nervilles; le parenchyme est riche surtout auprès des nervures, où la fécule colorée par l'iode forme de belles bordures bleues absolument pleines. Dans l'ensemble il en contient au moins la moitié de ce qu'il pourrait renfermer.

9–15 octobre. — Chlorophylle désorganisée remplacée par une substance jaune. Le pétiole est encore riche en fécule; les nervures également, mais d'autant moins qu'on s'éloigne plus de la nervure principale. On en trouve aussi un peu dans le parenchyme, surtout auprès des nervures; elle est en grains irréguliers petits ou très-petits, et très-inégalement répartis, tandis qu'elle manque généralement. On trouve des groupes de cellules qui sont encore presque pleines. Les nervures et quelquefois le parenchyme adja-

cent forment à la suite du traitement par l'iode un réseau bleu visible à la rigueur à l'œil nu et nettement à la loupe.

8. *Châtaignier.*

1er mai. — Chlorophylle bien organisée; traces de fécule assez abondantes pour que le résultat du traitement par l'iode soit un peu visible à la loupe.

16 septembre. — Chlorophylle toujours bien constituée. La fécule n'existe à peu près pas dans les très-fines nervilles, il y en a d'autant plus que les nervures sont plus fortes; la nervure principale en renferme beaucoup et le pétiole davantage encore; son parenchyme est absolument plein; les grains sont inégaux, mais généralement forts. Le parenchyme foliaire est également riche, le supérieur plus que l'inférieur; ce dernier présente de nombreuses cellules n'en contenant pas, tandis que chez le premier beaucoup sont complétement bleues après le traitement par l'iode. On constate aisément à l'œil nu le résultat obtenu par l'emploi de ce réactif.

12 octobre. — Chlorophylle complétement détruite, remplacée par une matière brun jaunâtre; traces de fécule dans le pétiole, les nervures sont plus riches et en raison inverse de leur grosseur; on en trouve encore assez abondamment dans le parenchyme, sans distinction entre la couche supérieure et l'inférieure; mais, comme pour les espèces précédentes récoltées à la même époque, la distribution en est fort irrégulière. Elle se rencontre cependant plus spécialement auprès des nervures. Dans l'ensemble la feuille en contient encore près d'un sixième de ce qu'elle pourrait renfermer, mais ceci ne s'applique qu'aux régions de la feuille encore jaune; dans celles qui sont d'un brun mat il n'y a que des traces de fécule.

De tout ce qui vient d'être exposé il résulte que la chlorophylle se constituant chez la jeune feuille dès que celle-

ci se trouve exposée à l'action de la lumière, la fécule apparaît aussi de très-bonne heure. Il peut même arriver (le robinier est remarquable sous ce rapport) que, celle-ci n'étant pas employée assez vite par le végétal, elle reste en dépôt dans la feuille; mais, dès que cet organe est normalement développé et que la végétation devient très-active, la fécule est détruite au fur et à mesure de sa formation pour être utilisée par l'arbre. Puis au commencement de l'automne, l'emploi de ce principe immédiat se faisant sans doute moins rapidement, il reste en partie accumulé dans les organes élémentaires de la feuille, où il est plus abondant, dans les nervures et les cellules parenchymateuses qui avoisinent ces voies de transport. Enfin, à mesure que la vitalité de la feuille décroît, que la chlorophylle s'altère, la fécule déjà formée est transportée dans les rameaux et dans la tige, il ne s'en produit plus de nouvelle, et, lorsque ces organes tombent, ils n'en contiennent plus qu'une fort petite quantité. Il est bon de remarquer que nous en avons constamment trouvé dans les feuilles arrivées à cette dernière phase de leur existence; les traces pouvaient en être insignifiantes, mais elles existaient toujours. Nos résultats diffèrent un peu sous ce rapport de ceux du Dr Ebermayer [1] qui, dans ce cas, n'a plus trouvé de fécule que dans les cellules formant les lèvres des stomates. Ce désaccord peut tenir à ce que nous avons étudié des espèces différentes de celles qui ont servi aux travaux du physiologiste allemand ou à ce qu'il a opéré sur des feuilles tombées depuis quelque temps, dans lesquelles la fécule avait pu disparaître. Les différences que nous avons constatées entre les quatre espèces, entre les deux régions des feuilles de châtaignier, prouveraient en faveur de cette double hypothèse.

---

[1] O. c., p. 11.

Après avoir effectué l'examen des feuilles dont nous venons de donner les résultats, nous avons recherché pour chacune des espèces, et chaque récolte, la teneur en eau, le taux des cendres, celui de l'azote; les résultats de ces déterminations sont consignés dans le tableau ci-après. Le taux des cendres a été déduit du poids de la matière desséchée à 100 degrés et rapporté aux feuilles fraîches, celui de l'azote, du poids des feuilles soumises seulement à une dessiccation à l'air libre.

Espèce.	Date de la récolte.	Eau p. 100.	Cendres rapportées à la matière fraîche.	Azote.	Taux. Cendres p. 100 (¹).
I. Robinier...	2 mai	73,5	2,33	3,59	6.25
II. id.......	3 juillet.....	64,1	2,76	2,81	7.75
III. id.......	7 septembre..	55,7	4,15	1,68	8.22
IV. id.......	13 octobre....	55,4	5,16	0,70	11.74
V. Merisier....	28-29 avril....	70,0	2,32	2,00	7,80
VI. id.......	3 juillet.....	60,23	2,77	0,95	7,30
VII. id.......	7 septembre..	54,4	2,89	0,84	6,39
VIII. id.......	2 octobre....	54,2	3,28	0,11	7,24
IX. Bouleau....	30 avril......	67,5	1,24	2,51	3,84
X. id.......	14 septembre..	54,0	1,95	1,28	4,30
XI. id.......	9-15 octobre..	50,25	2,28	0,49	4,68
XII. Châtaignier.	1er mai......	72,0	1,28	2,12	4,60
XIII. id.......	16 septembre.	57,0	2,00	0,70	4,75
XIV. id.......	12 octobre....	44,8	2,38	0,62	4,55

Les cendres ont été soumises à une analyse centésimale dont le tableau suivant donne les résultats :

(¹) Rapportées à la substance sèche.

Espèce.	Acide phosphorique.	Chaux.	Magnésie.	Potasse.	Soude.	Sesquioxyde de fer.	Sesquioxyde de manganèse.	Silice.	Acide sulfurique.	Chlore.	Acide carbonique.
I. Robinier........	21,16	20,82	9,67	30,60	6,37	0,91	traces	3,72	7,39	traces	5,08
II. id.	8,69	48,64	11,02	19,20	5,71	1,43	id.	1,67	3,63	id.	21,62
III. id.	5,31	72,97	5,50	6,62	3,91	1,21	id.	2,05	2,42	id.	31,65
IV. id.	1,90	72,00	6,16	3,25	1,34	1,46	10,64	1,68	2,13	id.	28,30
V. Merisier.........	15,80	30,57	7,82	32,78	1,89	0,95	4,42	1,41	4,34	id.	17,60
VI. id.	8,20	38,06	18,38	17,80	6,44	1,29	5,62	1,76	2,46	id.	20,07
VII. id.	5,93	44,70	14,29	12,15	9,33	1,17	7,39	2,72	1,36	id.	20,48
VIII. id.	3,81	44,05	17,79	11,82	5,00	1,19	13,25	2,30	0,79	id.	23,88
IX. Bouleau.........	17,46	28,72	4,40	25,54	0,43	0,72	15,87	1,73	5,19	id.	7,92
X. id.	10,99	40,03	11,68	7,22	1,89	1,20	21,48	2,75	2,75	id.	16,9
XI. id.	8,63	50,76	16,41	2,88	4,57	1,18	9,81	2,54	3,21	id.	18,2
XII. Châtaignier......	19,31	18,41	9,16	31,85	2,39	0,50	11,84	1,59	4,98	id.	7,34
XIII. id.	9,22	39,06	7,11	16,95	5,31	1,33	16,64	1,95	2,42	id.	10,05
XIV. id.	8,35	49,50	6,90	10,52	2,59	2,17	12,52	4,67	2,75	id.	13,22

On n'a pas jugé utile de reproduire dans ce tableau les dates de récolte, les chiffres romains de la première colonne correspondant à ceux du précédent.

Nous allons examiner quelles conclusions on peut tirer de l'étude de ces deux tableaux au point de vue de la composition chimique des feuilles à diverses époques de la saison de végétation; nous verrons ensuite ce qui en ressort en ce qui concerne les exigences des quatre espèces relativement au sol.

Remarquons d'abord que les variations pour les chiffres du premier tableau se font dans le même sens pour les quatre espèces; elles sont aussi d'accord avec celles relatées dans l'ouvrage du Dr Ebermayer pour d'autres végétaux ligneux, ce qui permet de considérer comme très-générales les lois que nous en déduirons.

L'eau entre toujours pour une part considérable dans la constitution des feuilles, puisque, même au moment de leur chute, époque où elles en renferment le moins, ce liquide forme généralement au moins moitié de leur poids; mais sa teneur décroît progressivement. Toutefois, entre l'époque de ralentissement de la végétation marqué par un dépôt de fécule dans les tissus de la feuille et la chute de cet organe, la quantité d'eau resterait le plus souvent à peu près stationnaire, le châtaignier formant néanmoins une notable exception.

L'azote diminue aussi quantitativement depuis le commencement de la végétation jusqu'à la mort de la feuille; la décroissance est à la fois plus forte et plus régulière que pour l'eau. Il est bon toutefois de se rappeler que, la proportion de matière sèche augmentant parallèlement à cette diminution de la teneur en azote, celle-ci se trouve un peu atténuée. La feuille, au moment où elle tombe, n'en est pas moins pauvre en cette substance qui a été résorbée par la plante pour être emmagasinée sous forme de réserve ali-

mentaire pendant l'hiver et servir l'année suivante au développement des jeunes pousses.

Les cendres suivent une marche inverse de celle de l'eau et de l'azote, elles augmentent constamment et régulièrement, mais à raison surtout de l'accroissement de la matière sèche ; pour un même poids de celle-ci le taux est en général beaucoup plus constant, sauf pour le robinier, exception due très-probablement à la quantité considérable de chaux qui se dépose dans les tissus foliacés de cet arbre.

Si nous examinons les résultats fournis par l'analyse de ces cendres, tels qu'ils sont présentés dans le tableau nº II, nous voyons qu'en faisant abstraction du chlore, dont on ne trouve que des traces, et de l'acide carbonique, qui est un produit de la combustion, les corps qu'elles renferment peuvent se grouper en trois catégories : ceux dont la proportion diminue du printemps à l'automne; ceux pour lesquels elle augmente ; ceux enfin dans la répartition desquels il est impossible de saisir aucune loi.

Ces derniers comprennent la magnésie, la soude, le sesquioxyde de manganèse. La quantité de ces corps contenue dans les cendres est quelquefois plus forte dans les récoltes moyennes, comme cela a lieu pour le manganèse chez le châtaignier, par exemple; mais elle peut augmenter assez régulièrement, comme le même corps chez le merisier, ou diminuer régulièrement, la magnésie chez le châtaignier, par exemple. On sait que le rôle physiologique de ces corps est jusqu'à présent fort problématique. On admet cependant, en raison de la présence constante, en assez forte proportion, de la magnésie dans les cendres, et des faits de culture, que cette substance est indispensable à l'alimentation végétale. Nos analyses confirment cette opinion. Le rôle de la soude, sauf pour certaines plantes spéciales, comme les salsolacées, est bien plus douteux. Quant au manganèse, rien ne prouve encore sa nécessité pour les végétaux; nos analyses mon-

trent que la proportion de cet oxyde contenue dans les feuilles varie beaucoup suivant les époques de végétation, mais en même temps elles montrent que celles-ci en contiennent souvent beaucoup et qu'il a quelque tendance à s'accumuler dans ces organes, comme le fer.

Les corps dont la quantité diminue du printemps à l'automne sont la potasse, l'acide phosphorique et l'acide sulfurique ; ils comptent au premier rang, parmi les éléments nécessaires aux plantes, la potasse à cause du rôle qu'elle joue dans la formation de l'amidon, le phosphore et le soufre par leurs relations avec les substances albuminoïdes. La résorption de ces deux corps est donc en relation parfaitement naturelle avec celle de l'azote.

La potasse est primitivement le corps le plus abondant dans les cendres des feuilles, puisqu'il forme de un quart à un tiers de leur poids total; elle reste en forte proportion pendant l'été, mais en automne, au moment où la végétation se ralentit, elle se résorbe et, au moment où la feuille tombe, celle-ci n'en renferme plus qu'une proportion assez ou même très-faible, puisque la potasse ne forme parfois plus que trois centièmes environ du poids total.

L'acide phosphorique entre aussi à l'origine pour une part importante dans la composition des cendres, un cinquième environ; la proportion en diminue plus vite que pour la potasse, mais elle reste plus stationnaire ; toutefois les feuilles sont pauvres aussi en ce corps au moment de leur chute, car elles peuvent n'en renfermer que 2 à 4 pour 100 du poids total des cendres.

Le soufre suit à peu près la même loi que le phosphore, la proportion en est plus faible à l'origine, mais la résorption moins complète. Il est bon de se rappeler toutefois que pour ce corps les chiffres portés au tableau n'ont pas une valeur absolue, puisque une partie du soufre disparaît dans la combustion sous forme de principes volatils ; l'incinération ayant été opérée dans les mêmes conditions,

pour toutes les espèces et pour toutes les récoltes, les quantités indiquées n'en conservent pas moins une valeur relative à laquelle on peut accorder toute confiance.

Les corps qui augmentent en quantité du printemps à l'automne sont la chaux, le sesquioxyde de fer et la silice. Pour les deux derniers les proportions centésimales des cendres de la dernière récolte sont quelquefois un peu plus faibles que celles de l'avant-dernière, mais la différence est si légère que, en tenant compte de l'accroissement du poids de la matière sèche et du taux des cendres, on voit que la quantité contenue dans les feuilles a en réalité beaucoup augmenté.

La chaux est un corps dont la nécessité pour l'organisme végétal est surabondamment démontrée, bien qu'on ne se rende pas encore parfaitement compte de son rôle. La quantité considérable de cette base contenue dès l'origine dans les feuilles (un cinquième à près d'un tiers du poids de leurs cendres) prouve qu'elle est indispensable aux réactions qui se passent dans les organes élémentaires. Mais l'augmentation considérable qu'elle présente à mesure que la feuille vieillit (la feuille du robinier au moment où elle tombe peut en renfermer dans ses cendres l'énorme proportion de 72 pour 100) montre aussi qu'elle doit jouer dans l'organisme un rôle important d'incrustation, prouvé du reste par d'autres faits, notamment par son dépôt en quantité considérable dans la tige et les rameaux des végétaux ligneux. Les taux de chaux augmentent parallèlement à la décroissance des taux de potasse, comme nous l'avons déjà constaté précédemment.

Le fer présente cette particularité curieuse d'être toujours en très-faible quantité dans les végétaux, d'y jouer un rôle important dans la constitution de la chlorophylle et, malgré cela, de s'y présenter souvent comme les substances d'incrustation en quantité d'autant plus forte qu'un organe est plus âgé. Ce fait se dégage d'une façon fort re-

marquable des chiffres portés au tableau n° II. Les travaux de Zöller sur les feuilles de hêtre, les nôtres sur les feuilles et les axes du châtaignier (*Ann. de Chimie et de Phys.*, 5 série, t. II, 1874) les confirment.

La silice paraît servir seulement à incruster les tissus, particulièrement l'épiderme; la faible quantité contenue dans les cendres, l'augmentation régulière de proportion jusqu'au moment de la chute des feuilles justifient entièrement cette manière de voir.

Les résultats que nous venons d'exposer sont très-généralement d'accord avec ceux des travaux antérieurs que nous avons rappelés au commencement de ce Mémoire, ce qui permet d'accorder une grande confiance aux conclusions que l'on peut déduire des uns et des autres.

Si maintenant nous examinons les deux tableaux au point de vue des exigences des quatre espèces étudiées, nous constatons d'abord que la quantité d'eau contenue dans leurs feuilles est à peu près la même aux diverses époques de l'année. Elle est un peu plus forte chez les espèces à feuilles molles (robinier et merisier); mais cet excès est trop faible pour nous rendre raison de la différence de consistance qui existe entre elles et celles du bouleau et du châtaignier. La structure et probablement les substances incrustantes jouent dans la rigidité ou la mollesse des feuilles de nos végétaux forestiers un rôle beaucoup plus considérable que l'eau. Ce résultat a d'autant plus d'intérêt que nous comparons des feuilles aussi dissemblables que possible, celles du châtaignier roides, dures, immobiles et celles du robinier molles et douées d'une certaine motilité.

La proportion d'azote ne diffère pas beaucoup pour le merisier, le bouleau et le châtaignier, bien qu'ils appartiennent à des familles fort différentes et que le merisier soit d'une organisation plus élevée que les deux autres espèces; seul le robinier diffère beaucoup sous ce rapport, puisque, au commencement de mai, il renferme 1,08 pour 100

d'azote de plus que le bouleau, qui est le plus riche après lui, c'est-à-dire près de moitié en sus. Au moment de la chute des feuilles, la différence est moins accentuée vis-à-vis du châtaignier et du bouleau, mais elle l'est plus encore en regard du merisier, le robinier étant 6 fois plus riche que celui-ci.

La grande quantité d'azote contenue dans les feuilles de cet arbre n'a rien qui doive étonner, puisqu'il appartient à la famille des Papilionacées, qui renferme nos plantes fourragères les plus importantes, trèfle, luzerne, sainfoin et dont la richesse en ce gaz est bien connue.

Quant à la teneur en cendres, les quatre espèces se divisent en deux groupes, le bouleau et le châtaignier d'une part, le robinier et le merisier de l'autre. Ces deux derniers sont beaucoup plus riches que les premiers dont les feuilles contiennent une quantité de cendres à peu près égale. Sans que nous attachions une importance exagérée à cette relation, nous croyons bon de faire observer que ces deux espèces appartiennent à des familles voisines, et qu'elles sont l'une et l'autre d'organisation plus élevée que le châtaignier et surtout le bouleau. Le robinier tient d'ailleurs ici la tête comme pour l'azote et en moyenne il contient à peu de chose près 2 fois autant de cendres que le bouleau, l'espèce qui en contient le moins. La croissance des matières minérales du printemps à l'automne suit d'ailleurs chez les quatre espèces une marche sensiblement identique.

L'inspection du tableau n° II nous montre que sur un même sol les cendres de feuilles d'arbres différents renferment les mêmes substances, résultat facile à prévoir, et déjà constaté par toutes les analyses; mais les proportions sont fort différentes, et la quantité d'un corps fixée pour un poids donné de feuilles, en tenant compte du taux des cendres, l'est encore davantage. Pour en donner un exemple, nous pouvons choisir la chaux et la comparer chez le robinier et

le bouleau pour les récoltes n° 4 et n° 11, faites l'une et l'autre au mois d'octobre. Les cendres chez le premier en renferment 72 pour 100, chez le second 50,76 pour 100 seulement. 1000 kilogrammes de feuilles fraîches de robinier en contiennent 37,15. 1000 kilogrammes de feuilles fraîches de bouleau 11,57. La proportion croissante ou décroissante d'un corps pendant la durée de la végétation ne suit pas non plus la même marche chez toutes les espèces : ainsi le bouleau et le merisier contiennent dans leurs cendres à la fin d'avril à peu près la même proportion d'acide phosphorique, tandis que, au mois d'octobre, le bouleau en renferme plus du double de ce qu'on observe chez le merisier : la résorption de ce principe s'est donc faite chez lui d'une façon beaucoup moins parfaite.

Si nous passons en revue chacun des corps dont l'existence a été constatée dans les cendres, nous pouvons tirer quelques conclusions intéressantes, non-seulement sur les exigences variées des arbres, mais encore sur le rôle de ces substances dans l'organisme végétal.

L'acide phosphorique ne varie pas dans des proportions très-considérables, mais les différences qu'il présente sont en relation assez rigoureuse avec les teneurs en azote ; ainsi le robinier présente le taux le plus élevé, le merisier le plus faible. C'est un fait auquel on pouvait s'attendre et qui confirme ce qu'on sait des rapports du phosphore avec les substances albuminoïdes.

La chaux n'est en proportion beaucoup plus forte que chez le robinier ; mais elle atteint chez lui au moment de la chute des feuilles le taux énorme, surtout si l'on se rappelle combien le sol est pauvre en cette substance, de 72 pour 100. Le robinier appartient à une famille dont l'immense majorité des espèces recherche les sols calcaires.

La magnésie n'est en proportion notablement plus forte que chez le merisier, elle y augmente en outre, de même que chez le bouleau, assez régulièrement du printemps à

l'automne. Faut-il voir là des indices d'une substitution à la chaux que la magnésie remplacerait chez ces deux espèces, comme base destinée à se combiner aux acides organiques et comme substance incrustante ?

La potasse est en quantité à peu près égale chez les quatre espèces, comme pouvait le faire prévoir l'importance de son rôle ; le bouleau en renferme toujours un peu moins cependant que les trois autres : elle se résorbe en outre beaucoup plus imparfaitement chez le châtaignier et le merisier qui, par leurs feuilles mortes, en restituent beaucoup plus au sol que le robinier et le bouleau.

Il est impossible de rien conclure des proportions de soude.

Le fer existe en quantité faible, mais peu différente chez les quatre espèces.

Le manganèse est en proportion assez notablement plus forte dans les cendres des premières récoltes de bouleau et de châtaignier pour en modifier la coloration lorsqu'on la compare à celle des cendres de merisier et de robinier de même âge ; il augmente beaucoup dans les feuilles de ces deux derniers au moment de la chute des feuilles. Ces faits tendraient à prouver qu'il ne pénètre pas seulement d'une façon accidentelle dans les plantes, mais ils nous éclairent toujours fort peu sur le rôle qu'il pourrait y jouer.

La silice n'est en proportion un peu forte que dans les feuilles très-adultes du châtaignier. Elle ne paraît avoir chez les quatre espèces qu'un rôle entièrement surbordonné et elle doit servir seulement à l'incrustation surtout de l'épiderme.

Les variations de l'acide sulfurique sont en rapport rigoureusement exact avec celles de la teneur en azote ; elles se relient par suite aussi à celles de l'acide phosphorique : cela est en parfait accord avec ce que l'on sait des relations étroites de l'azote, du soufre et du phosphore dans l'organisme végétal.

En résumé, nous voyons que les arbres croissant ensemble sur un même sol ont des exigences fort différentes. Parmi ceux que nous avons étudiés, le robinier demande au sol plus que tous les autres ; il lui faut pour constituer ses feuilles beaucoup plus d'azote, beaucoup plus de cendres, et dans celles-ci des proportions élevées des corps les plus rares dans le sol, acide phosphorique, potasse, acide sulfurique. Le bouleau est au contraire le moins exigeant; il exige un peu plus d'azote et par suite de soufre que le châtaignier, mais sa teneur en cendre est moindre, et dans celle-ci l'acide phosphorique et la potasse entrent pour une plus faible part.

Ces exigences différentes entrent certainement pour quelque chose dans la distribution des arbres dans les forêts, dans l'abondance de certaine espèces sur les sols riches, leur rareté sur les sols pauvres où d'autres au contraire, le bouleau chez les bois feuillus, le pin chez les conifères, peuvent encore prospérer. D'autres conditions, un couvert épais par exemple, qui favorise la production et le maintien en bon état de la terre végétale, peuvent permettre la végétation d'espèces exigeantes sur des sols relativement pauvres. C'est ce qu'on observe par exemple pour le hêtre.

Des faits qui viennent d'être exposés découlent quelques conclusions pratiques que nous allons énumérer.

La grande richesse des feuilles au printemps et au commencement de l'été rend compte en partie des effets désastreux de la perte de ces organes ; dans ces saisons, par suite de gelées et de dégâts d'insectes, non-seulement l'arbre s'en trouve privé au moment où ils pourraient fonctionner avec le plus d'activité, non-seulement tous les principes hydrocarbonés qui ont servi à les constituer sont anéantis, mais encore il perd des quantités considérables d'azote et des principes minéraux les plus rares qu'il devra puiser à nouveau dans le sol. En automne au contraire, la

perte des feuilles avant le moment de leur chute naturelle est moins dommageable. On peut se rendre compte aussi de tout ce que demande au sol une culture qui utilise les jeunes feuilles des arbres, comme c'est le cas pour celle du mûrier.

Les feuilles ne restituent pas aussi complétement au sol qu'on l'avait cru pendant longtemps les corps qu'elles lui ont empruntés pour se constituer; cette restitution est rendue moins nécessaire par la résorption de ces substances dans le corps de l'arbre.

Les feuilles sont par suite un médiocre engrais agricole; mais leur enlèvement, cette plaie de la sylviculture allemande, heureusement à peu près inconnue en France, cause un très-grand dommage au sol forestier. Non-seulement il se trouve privé de cette couverture si utile à la formation de la terre minérale, de ces matières organiques noires, réservoir et véhicule des substances assimilables, mais encore les quantités d'azote, de principes constitutifs des cendres qui lui sont ainsi soustraites, n'en constituent pas moins une perte considérable qu'il lui est souvent fort difficile de réparer. Pour certains corps, la chaux par exemple, la quantité enlevée peut même être énorme, comparée surtout à ce qu'en renferme le sol.

Les feuilles des différents arbres restituent des quantités fort différentes d'azote et de cendres, celles du robinier, du hêtre par exemple, beaucoup plus que celles du bouleau ou du pin sylvestre.

Les exigences différentes des arbres montrent que, si la culture forestière s'accommode mieux que l'agriculture de sols médiocres, il est des essences demandant à la terre qui les porte une certaine richesse en principes assimilables; des propriétés physiques très-favorables ne leur suffiraient pas. Résumant notre travail, nous pensons que l'on peut formuler les propositions suivantes :

1° De l'époque d'épanouissement des bourgeons au mo-

ment de leur chute les feuilles des arbres s'enrichissent en substance sèche.

2° Elles perdent une partie de leur azote qui est résorbé, la proportion des cendres s'accroît.

3° La proportion d'acide phosphorique, d'acide sulfurique et de potasse diminue dans les cendres.

4° Celle de la chaux, du fer et de la silice augmente.

5° Il est impossible d'établir une loi pour la magnésie, la soude et le manganèse.

6° Les feuilles d'arbres, d'espèces différentes, exigent des quantités d'eau à peu près égales pour se constituer.

7° Elles demandent des quantités inégales d'azote et surtout de cendres.

8° Les proportions des éléments des cendres varient d'espèce à autre.

9° Des trois dernières propositions résulte que certains arbres demandent beaucoup plus au sol que d'autres.

10° Les feuilles mortes constituent un mauvais engrais agricole, mais leur enlèvement est aussi funeste que possible pour les forêts.

MÉMOIRE SUR LA LUMIÈRE STRATIFIÉE;

Par M. V. NEYRENEUF.

Préliminaires.

Les explications que l'on a proposées des stratifications de la lumière électrique s'appuient sur l'existence de couches gazeuses alternativement condensées et dilatées, au travers desquelles l'électricité se propage. La formation de ces couches serait due, d'après Riess, au fractionnement de la décharge en une série de décharges rappelant les effets

obtenus par des fils fins ; d'après MM. Quet et Seguin ([1]), à une polarisation préalable, précédant la décharge et étendant son action jusqu'à une certaine distance, égale à l'intervalle de deux strates consécutives.

La Science ne peut tirer aucun profit de l'assimilation vague et indirecte que font certains physiciens des phénomènes que nous allons étudier avec ceux que présente l'Hydrodynamique. Il en serait bien autrement des recherches si délicates et si précises avec le spectroscope, sur la différence de composition chimique des tranches lumineuses et des tranches obscures ([2]); malheureusement les résultats ne sont point assez nombreux pour pouvoir en tirer une conclusion générale.

En faisant abstraction de l'influence que peut avoir la composition du gaz raréfié, je me propose d'expliquer, dans ce Mémoire, la production des couches alternativement condensées et dilatées, par deux propriétés différentes que présentent les électricités positive et négative, propriétés que j'ai étudiées ailleurs à un autre point de vue ([3]), rattachant ainsi l'hypothèse de Grove, basée sur la constitution même de la décharge, aux deux hypothèses mentionnées plus haut.

Expériences fondamentales.

Sans revenir sur le détail des expériences relatives aux différences d'effet sur les flammes et sur les gaz des deux électricités, j'indiquerai les suivantes, faciles à répéter et

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXV (Mémoires de MM. Quet et Seguin). — *Revue des Sociétés savantes*, t. I (Mémoire de M. Seguin).

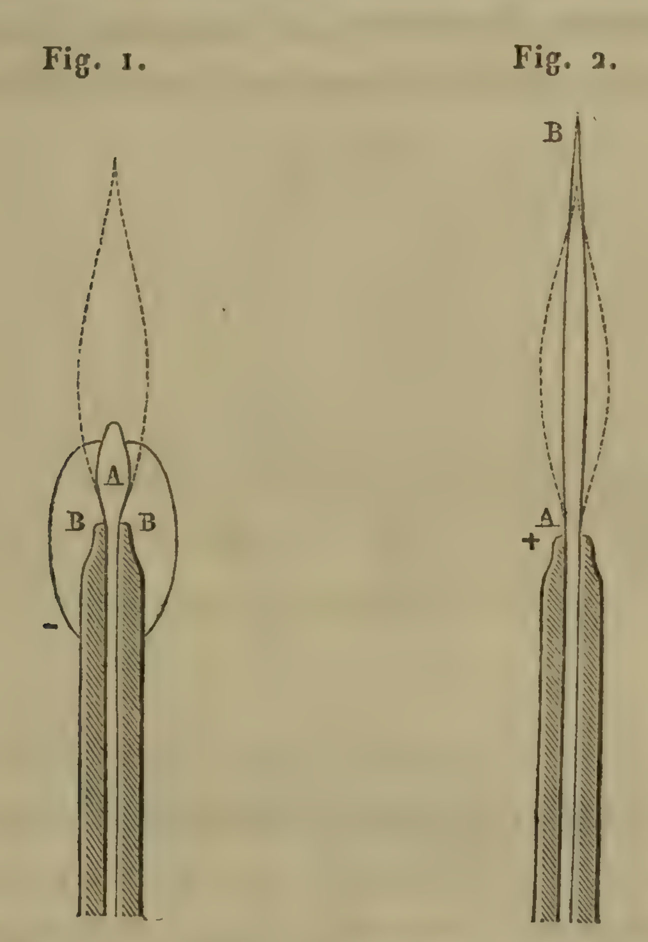
([2]) Reitlinger, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII. — Grove, *ibid.*, t. XXXVII. — Chautard, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*.

([3]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. II.

qui serviront de point de départ à la théorie nouvelle que je vais exposer.

1° Si l'on fait communiquer avec l'armure négative d'une machine de Holz un bec de gaz entièrement métallique, à l'extrémité duquel on produit une flamme de la grandeur de celle d'une bougie, et si l'on fait fonctionner la machine, on voit, dans l'intervalle de deux étincelles, c'est-à-dire lorsque l'électricité négative possède sur le bec une certaine tension, que la flamme est très-nettement attirée par le bec. L'apparence est représentée *fig.* 1 : en A partie

Fig. 1. Fig. 2.



éclairante, en BB partie peu éclairante où la proportion d'air est plus grande et la combustion plus complète.

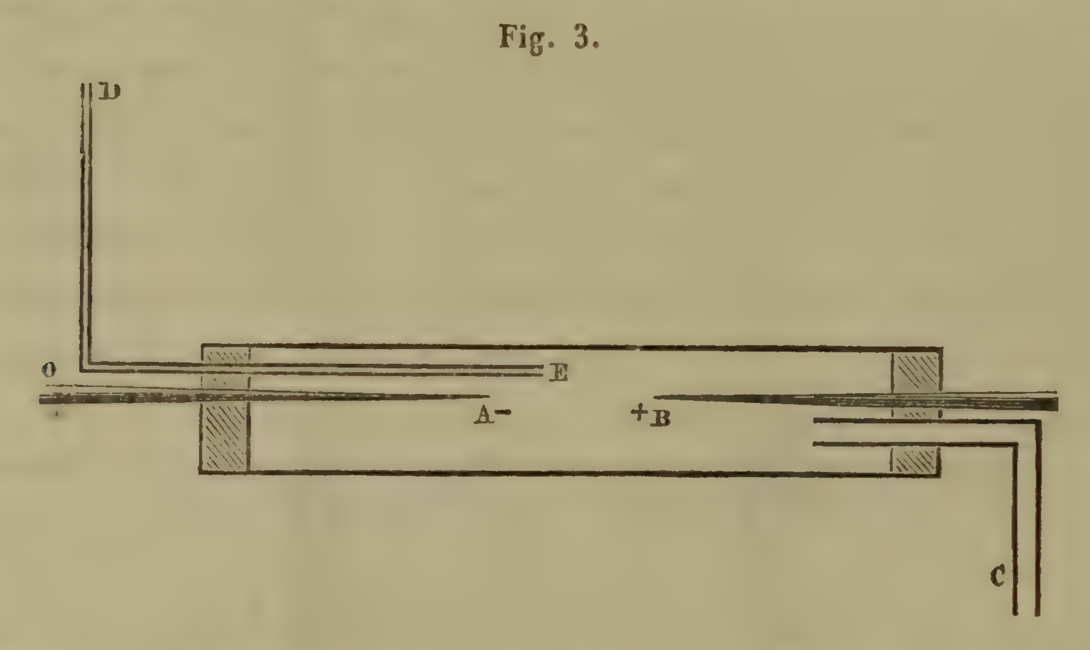
2° La flamme s'allonge au contraire et présente l'aspect de la *fig.* 2 quand on met le bec en communication avec l'armure positive. L'effet est identique à celui que produirait une vive aspiration dans le sens AB. Les particules d'air entraînées rendent la combustion plus complète et l'éclat de la flamme est diminué.

On peut conclure de ces deux expériences qu'une flamme est attirée par l'électricité négative et repoussée par l'électricité positive. L'attraction et la répulsion ne portent pas seulement sur les particules incandescentes de la flamme, mais aussi sur l'air et les gaz qui les environnent, de telle sorte que l'on peut dire que *l'électricité négative attire les gaz et que l'électricité positive les repousse.*

3° Cette dernière conclusion méritait d'être vérifiée directement.

Deux pointes métalliques A et B, fixées dans un gros tube de verre recouvert d'un vernis à la gomme laque, communiquent (*fig.* 3) avec les armures d'une machine de Holz.

Fig. 3.

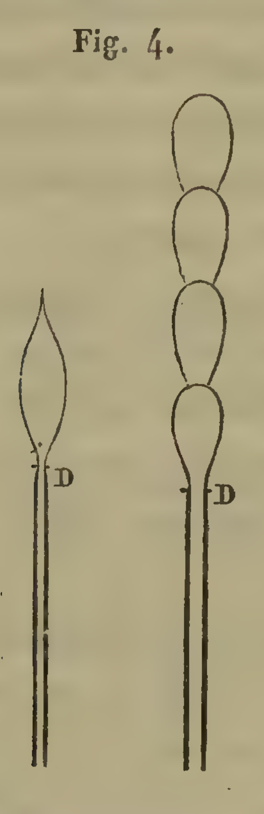


Du gaz d'éclairage arrive par la tubulure C, et sort par la pointe effilée du tube DOE qui peut prendre du gaz à des distances variables de l'extrémité A, en enfonçant plus ou moins la partie OE. Le diamètre du tube C est considérable par rapport à celui du tube DOE, afin que l'écoulement lui-même ait une faible influence sur l'état d'équilibre de la masse gazeuse comprise dans le tube. Si l'on produit une petite flamme en D et si l'on anime la machine, on voit que, pour certaines positions de l'orifice E, la flamme n'est pas sensiblement influencée, tandis que pour d'autres (*fig.* 4) l'aspect de la flamme rappelle l'expérience de König avec

un tuyau sonore. Le gaz qui remplit le tube OED est évidemment susceptible de jouer le rôle de membrane, et nous pouvons conclure, comme dans l'expérience de König, à l'existence de nœuds et de ventres. Il s'établit donc dans l'intérieur de notre tube un mouvement vibratoire sous l'influence des deux forces, l'une attractive en A, l'autre répulsive en B.

Hâtons-nous d'ajouter que ces forces ne sont pas conti-

Fig. 4.



nues et que la variation des tensions en A et en B est nécessaire à l'établissement d'un régime vibratoire. Cette variation est du reste démontrée par la production d'étincelles assez fortes entre A et B au bout d'un temps plus ou moins long. Si les forces étaient continues, on aurait ou une compression uniforme de la masse gazeuse, ou le plus souvent un mouvement intestin du gaz : un courant central s'établirait de B à A, et un courant pariétal se produirait en sens inverse.

Les flammes, comme l'ont montré les expériences de Tyndall, sont tellement impressionnables, que l'on pourrait craindre que l'effet observé ne fût dû à une série de

petits chocs provenant des décharges qui s'effectuent sur la surface interne du verre, décharges qui pourraient affecter une certaine périodicité. L'expérience suivante démontre que ces décharges sont ici sans influence. Si l'on intervertit l'ordre des communications avec la machine, de telle sorte que, A étant positif, B devienne négatif, les décharges pariétales resteront les mêmes, et cependant les effets sur la flamme produite en D sont moins sensibles pour les positions les plus favorables de l'orifice E. Dans cette situation les forces électriques, dont les centres d'action sont à l'extrémité des pointes A et B, se trouvent diminuées toutes les deux, puisqu'elles sont toutes deux de directions contraires au sens de l'écoulement gazeux [1].

La conductibilité du gaz diminuant la valeur de la tension aux extrémités A et B et par suite l'intensité des forces attractive et répulsive, on doit s'attendre à observer des effets moins marqués avec l'hydrogène remplaçant le gaz d'éclairage: c'est, en effet, ce que l'expérience constate.

4° Les effets attractif et répulsif sur les flammes, démontrés dans les §§ 1 et 2, se retrouvent avec toutes les sources d'électricité statique et dans toutes les conditions de leur emploi. On les produit très-bien avec la machine de Ramsden, et ils prennent une forme saisissante avec une bouteille de Leyde. Si l'on approche d'un bec métallique allumé, et en communication avec l'armure négative, l'armure positive d'une bouteille de Leyde, on voit que la flamme est vivement attirée par le bec, alors que cette dernière armure est encore à une distance de 1 mètre. On ne peut donc pas espérer, comme l'ont dit MM. Quet et Seguin, même en évitant la production des décharges oscillantes de Feddersen, obtenir dans un tube de

---

[1] On verra du reste (*loco citato*) l'effet permanent que produisent les décharges pariétales lorsque la vitesse de sortie du gaz est très-grande.

Geissler une décharge unique par l'emploi de la bouteille de Leyde.

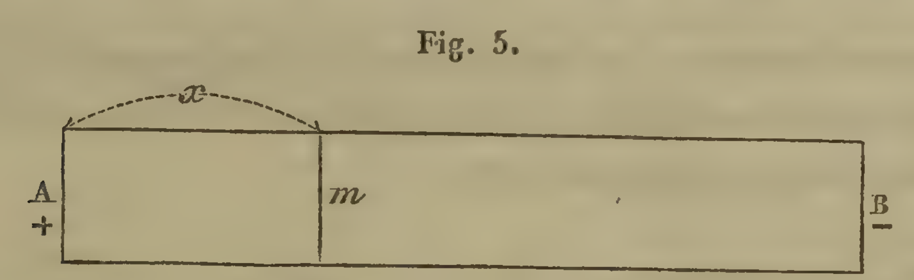
Les courants d'induction soit statique, soit dynamique, ne donnent pas d'effets bien marqués : sans doute que les deux électrisations inverses qui se succèdent très-rapidement s'opposent à une déformation aussi appréciable de la flamme. On devra du reste admettre l'existence des forces que l'on peut mettre si facilement en jeu avec l'électricité ordinaire, dans le cas des courants d'induction, puisqu'on sait, d'après les travaux de MM. Seguin et Perrot [1], qu'il existe la plus grande analogie entre les étincelles d'induction et les autres décharges électriques.

CHAPITRE PREMIER.

THÉORIE DE LA STRATIFICATION.

Deux forces agissant, comme nous l'avons vu, aux deux extrémités d'un tuyau, l'une par attraction, l'autre par répulsion, sont susceptibles de donner des nœuds et des ventres, de telle sorte que les effets lumineux de l'électricité traversant les couches condensées ou dilatées devront être différents : telle est en résumé la théorie que je propose.

Fig. 5.



Je considérerai d'abord le cas où deux forces égales et de sens inverse agissent aux deux extrémités A et B d'un tuyau cylindrique (*fig.* 5), et je supposerai que leur signe change dans un intervalle de temps relativement court.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI et LXIX.

Cette hypothèse se trouvera réalisée, soit que l'on imagine dans le sens AB des décharges successives et de même sens, soit que l'on fasse passer suivant AB des décharges successives inverses. A chaque décharge, dans le premier cas, correspondra une onde condensée dirigée suivant AB, suivie d'une onde dilatée, lorsque les deux extrémités AB reviendront à l'état neutre. La production de l'onde dilatée sera mieux marquée dans le second cas, et nous verrons dans la suite par quelle disposition expérimentale on peut la réaliser.

En conservant les hypothèses que l'on fait au sujet de l'étude de la propagation des ondes sonores dans un tuyau cylindrique et en remarquant la périodicité des forces agissant en A et B, on pourra considérer une tranche m à une distance x de l'extrémité A comme possédant, par suite de l'ébranlement qui se produit à cette extrémité, la vitesse

$$V = a \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{l}\right).$$

L'onde incidente se réfléchit en B et donne en m une vitesse

$$V' = -a \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{2\lambda - x}{l}\right)$$

au même temps t, en négligeant le changement de phases produit par la réflexion, et en appelant λ la longueur AB (1).

La vitesse résultante sera

$$V + V' = a \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{l}\right) - \sin 2\pi \left(\frac{t}{T} = \frac{2\lambda - x}{l}\right)$$

ou

$$V + V' = 2a \sin \pi \frac{2\lambda - 2x}{l} \cos \pi \left(\frac{2t}{T} - \frac{2\lambda}{l}\right).$$

(1) Nous nous bornons à considérer ici l'onde directe et l'onde réfléchie; cela suffit pour avoir une idée du phénomène : les variations de l enlèveraient du reste tout avantage à un calcul plus complet.

Cette expression s'annule pour $x = \frac{2\lambda - ln}{2}$ et devient maximum pour $x = \lambda - \frac{2n+1}{4} l$.

La force qui agit en B donnera de même lieu à la production de nœuds à la distance y de B donnée par la relation

$$y = \frac{2\lambda - nl}{2},$$

et de ventres donnés par la relation

$$y = \lambda \frac{2n+1}{4} l.$$

Les deux centres vibratoires pourront du reste avoir deux actions distinctes ou deux actions concordantes.

Si l'on a

$$x = \frac{2\lambda - ln}{2},$$

$$y = \frac{2\lambda - ln'}{2},$$

et en même temps

$$x + y = \lambda,$$

les deux forces seront concordantes et la relation analytique correspondant à ce maximum d'effet sera

$$\lambda = 2\lambda - l\left(\frac{n+n'}{2}\right) \quad \text{ou} \quad \lambda = \frac{l}{2}(n+n').$$

Si, au contraire, on a

$$x = \frac{2\lambda - ln}{2},$$

$$y = \lambda - \left(\frac{2n'+1}{4}\right) l,$$

et en même temps

$$x + y = \lambda,$$

ce qui donne

$$\lambda = \frac{l}{4}(2n + 2n' + 1),$$

il y aura interférence et il ne se produira dans le tuyau ni dilatation, ni condensation sensible.

Nous pouvons donc prévoir les cas suivants :

1° Formation très-nette de stratification; 2° absence complète de stratification; 3° tous les cas intermédiaires entre ces cas extrêmes.

Détermination de l.

La distance de deux nœuds est donnée par l'expression

$$\frac{l}{2},$$

que nous pouvons remplacer par $\frac{bT}{2}$, b étant la vitesse de propagation du mouvement vibratoire, T étant le temps d'une oscillation. Nous pouvons prendre pour b l'expression

$$b = \sqrt{\frac{gmh}{D}},$$

en négligeant le terme correctif dû à la chaleur de condensation du gaz, puisque nous faisons déjà abstraction de la chaleur dégagée par le passage même de l'électricité.

L'expression donnant l'intervalle de deux nœuds est donc

$$\frac{T}{2}\sqrt{\frac{gmh}{D}}.$$

On peut, au sujet de b, faire quelques remarques générales qui nous serviront à expliquer le rapprochement des nœuds :

1° Le rapport $\frac{h}{D}$ est regardé comme constant d'après la

loi de Mariotte. Or cette constance ne peut plus être admise quand on donne à h une valeur très-petite. On sait en effet, d'après les recherches de MM. Mendéleeff et Kirpitchoff, que vers ces pressions très-faibles l'air et les gaz présentent des écarts de même sens que ceux que l'on observe aux fortes pressions. Le rapport $\frac{h}{D}$ augmente donc, mais la variation est nécessairement assez petite, puisque le rapport $\frac{V_0 P_0}{V_1 P_1}$ a une valeur qui est encore de 0,96551 pour une pression de 14 millimètres ([1]).

2° M. Regnault a montré, dans des recherches récemment publiées, que la vitesse du son diminuait avec la section du tuyau dans lequel on considérait sa propagation, de telle sorte que, dans les tubes dont on fait généralement usage, la valeur de b devra être considérée comme beaucoup plus petite que celle que l'on donne ordinairement.

3° J'ai pu, comme on le verra dans le dernier Chapitre, obtenir avec un tube long de $5^c,2$, et dont le diamètre est de $0^c,63$, en même temps qu'un son très-perceptible, quoique assez aigu, des stries distantes de $0^c,086$, qui correspondent sans doute à la position des nœuds de ce petit tuyau sonore. Or, en supposant 340 mètres pour la vitesse du son, on trouve pour le temps d'une vibration

$$\frac{2 \times 0^c,086}{34000},$$

ce qui donne

$$\frac{172}{34000000},$$

ou à peu près

$$\frac{17}{3400000} = \frac{1}{200000},$$

c'est-à-dire $\frac{1}{200000}$ de seconde : le son correspondant à

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. II.

200 000 vibrations par seconde est un son dont nous ne pouvons nous faire une idée. Nous devrons donc supposer que la vitesse de propagation est beaucoup diminuée quand on la considère dans un tuyau si étroit.

La quantité l dépend encore de la valeur de T. Il est nécessaire que T soit petit, afin que les valeurs de l soient comparables à celles que donne l'expérience et aussi pour qu'un régime sensiblement régulier s'établisse dans le tube où doit passer la lumière électrique. T sera petit lorsqu'on emploiera les courants d'induction soit statique, soit dynamique. Les expériences de M. Cazin ont démontré que l'étincelle produite par la bobine de Ruhmkorff est une étincelle composée, quand un condensateur est relié au circuit, et que le nombre des étincelles élémentaires est d'autant plus grand que la distance explosive est plus faible. Sans condensateur, M. Nyland est arrivé au même résultat que M. Cazin, et l'on peut considérer T comme de l'ordre des millièmes ou des dix-millièmes de seconde.

Si l'on interpose une résistance sur le passage d'un flux électrique, on peut obtenir des décharges successives, comme dans l'électroscope de M. Gaugain. Ces décharges correspondent à des variations de tension qui pourront se produire dans un temps aussi court que l'on voudra; la rapidité des intervalles ou les valeurs de T dépendent seulement et de la source et de la résistance.

Un cas de production de stratification dont je parlerai bientôt ne peut guère s'expliquer sans la considération de la décharge oscillante découverte par Feddersen dans l'emploi de la bouteille de Leyde; mais dans tous les cas, au moyen des faits actuellement connus, nous pourrons rendre compte des effets observés.

Influence de la pression.

MM. Quet et Seguin (*loco citato*) font remarquer,

contre l'opinion possible de mouvements vibratoires préexistants dans la masse gazeuse, que l'on ne pourrait pas rendre compte de ce fait qu'une diminution rapide se produit dans les intervalles des tranches lorsque la pression augmente seulement de quelques millimètres.

Constatons d'abord que rien ne s'oppose théoriquement à la production des stratifications à une pression un peu considérable : il suffit, en effet, d'avoir pour le produit $\frac{VT}{2}$, qui représente la grandeur des intervalles, des valeurs admissibles. M. Seguin a pu observer des stratifications dans un milieu gazeux dont la pression était de 30 millimètres, et M. du Moncel a pu les produire à la pression ordinaire, soit dans la flamme d'une bougie, soit dans ce qu'il a appelé l'*effluve électrique*.

Pourquoi $\frac{VT}{2}$ diminue-t-il quand la pression augmente? La variation ne saurait porter sur V d'une manière bien marquée : elle doit donc se produire sur T.

Pour en rendre compte, considérons (*fig.* 6) le tuyau AB

Fig. 6.

et supposons qu'il soit traversé par des ondes alternativement condensées et dilatées : la longueur de ces ondes dépend, comme nous l'avons vu, soit de l'intervalle de deux décharges de même sens, soit de l'intervalle de deux décharges de sens inverse, si nous supposons la source d'électricité constante et fonctionnant d'une manière indépendante des résistances que l'on pourra interposer. Il n'en sera plus de même si les résistances deviennent considérables. Or, plus les gaz en AB ont une pression considérable, plus leur électrisation propre, et surtout plus l'élec-

trisation des parois du verre prennent un rôle prédominant. Soient, par exemple, les parties environnant le fil AC électrisées positivement par une décharge précédente : les couches gazeuses refoulées par l'électricité positive de AC reviendront sur elles-mêmes au bout d'un intervalle de temps bien moindre, à cause de l'attraction qu'exercera sur elles le corps conducteur AC ; on conçoit donc que le temps de la vibration élémentaire soit diminué et par suite la longueur d'onde.

Influence de l'intensité de la décharge.

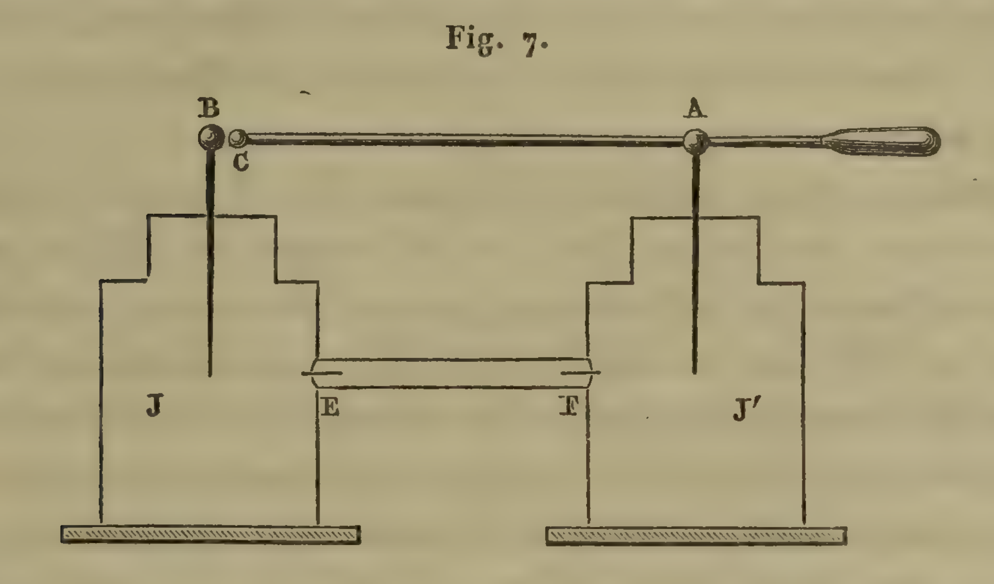
Il suffit, pour que nous puissions expliquer la formation de couches alternativement condensées et dilatées dans un tube de Geissler, que des tensions seules se produisent soit de même signe et successivement, soit de signes contraires et alternativement aux deux extrémités. La décharge accompagnée d'étincelles a un effet mécanique propre incontestable, dont nos expériences ne peuvent nous donner une idée ; une flamme si sensible à de faibles tensions reste, en effet, insensible à la décharge d'une bouteille de Leyde comme aux étincelles d'induction. Les expériences de M. Abria permettent d'assimiler l'effet mécanique à celui d'un mélange détonant. On conçoit sans peine que cet effet mécanique pourra complétement bouleverser la disposition des couches d'air des tuyaux, s'il est énergique, ou la laisser subsister s'il est faible. Tout le monde s'accorde, en effet, à reconnaître que les stratifications sont d'autant plus nettes que les sources qui peuvent les produire sont plus faibles.

Nous verrons une circonstance tout à fait analogue dans l'étude de la combustion des mélanges détonants.

Vérification expérimentale.

1. J'ai cherché à réaliser autant que possible les conditions théoriques que nous avons admises. Il fallait renoncer à l'emploi des courants d'induction, puisque, dans ce cas, les deux forces agissant aux deux extrémités du tuyau sont différentes et qu'il n'est pas possible d'avoir une idée exacte de leur rapport. J'ai utilisé la machine de Holz de la manière suivante (*fig.* 7) : 2 jarres J et J' sont substituées aux bou-

Fig. 7.



teilles en cascade ordinaires; elles reposent par leurs bases sur des lames de verre et sont reliées en cascade au moyen d'un tube de Geissler : on conserve une très-petite distance explosive BC, que l'on pourra du reste modifier à volonté par la tige AC. Dans ces conditions, lorsque la machine fonctionne, le système de cascade se charge, puis se décharge un grand nombre de fois dans un temps très-court et, par conséquent, dans le même temps, le tube EF se trouve parcouru par un nombre double de décharges inverses. Les deux séries de décharges ne sont sans doute pas rigoureusement identiques; puisque le temps des décharges est plus court que celui des charges, on n'est pas en droit de supposer rigoureusement $l = l'$; mais cette égalité se trouve d'autant plus près d'être vérifiée que la

distance BC est plus petite. Les tensions, du reste, sont très-sensibles pour les deux courants, et il n'y a pas de réserve à faire comme pour les courants d'induction dynamique.

Les choses étant disposées de cette façon, on observe pour une distance BC assez petite, pour une assez grande dimension des jarres et pour une vitesse suffisante de la roue de la machine, des stries fort nettes, tout à fait comparables à celles que donne la bobine de Ruhmkorff. Elles sont sensiblement perpendiculaires à l'axe du tube au lieu d'être concaves d'un côté. Une autre différence consiste dans l'absence d'un espace noir et dans l'illumination en bleu des deux fils.

Quelque petite que soit la distance CD, il est facile de se convaincre que le nombre des décharges en BC ne peut guère dépasser 10 par seconde, ce qui donne 20 interversions en EF, par conséquent 40 vibrations simples provenant de cette interversion. A ce nombre de vibrations devraient correspondre des longueurs d'onde considérables, si l'on ne prenait pas, d'après les remarques que nous avons faites, une valeur de la vitesse beaucoup plus petite que la vitesse ordinaire. On peut remarquer, du reste, que les résidus considérables, puisqu'on ne réussit qu'à la condition de prendre des condensateurs de grande surface, jouent d'une manière suffisante le rôle de résistance à vaincre par le courant de charge, pour que nous puissions considérer comme possible, sinon les décharges oscillantes de Feddersen, du moins des tensions variant rapidement.

Mais, sans admettre qu'il en soit ainsi, considérons de plus près le phénomène, et tâchons d'en rendre compte sans rien emprunter à des résultats par eux-mêmes assez obscurs. La charge fait passer un courant dans le sens EF, puis par la décharge passe un courant dans le sens FE, en considérant le sens du transport du fluide positif. Lorsqu'une première décharge est effectuée, des résidus vont

se produire donnant en E et en F des tensions positives et négatives variables suffisantes pour que le mouvement vibratoire s'établisse dans le tube EF, les étincelles inverses éclairant simplement cet état d'équilibre mobile.

Si les étincelles ont un effet mécanique trop grand, l'éclat est uniforme, parce que notre état de vibration ne persiste pas. Nous avons trouvé de plus certaines relations entre la longueur des tuyaux et la longueur d'ondes, telles que les deux systèmes de vibrations interfèrent. Il n'est pas difficile de réaliser cette condition avec un tube donné en modifiant soit BC, soit la surface des condensateurs, pour un débit sensiblement constant de la machine.

Il n'est pas inutile de faire remarquer l'analogie qui existe entre cette expérience et celle relatée au § 3 des expériences fondamentales.

2. Les courants d'induction électrostatique se présentent avec le caractère d'équivalence de ceux qui se produisent entre les deux jarres de l'expérience précédente ; nous pouvons donc nous attendre à la production d'effets analogues. Nous devrons, en outre, avoir une action particulière provenant de la tension considérable des deux courants induits, dont la séparation est, comme on le sait, si difficile et a tant préoccupé les physiciens avant les travaux de Verdet. La valeur de la tension doit se traduire par des mouvements vibratoires d'une amplitude plus grande et aussi de plus grande durée ; les stries plus larges doivent donc être plus écartées : c'est ce que l'expérience va nous permettre de constater.

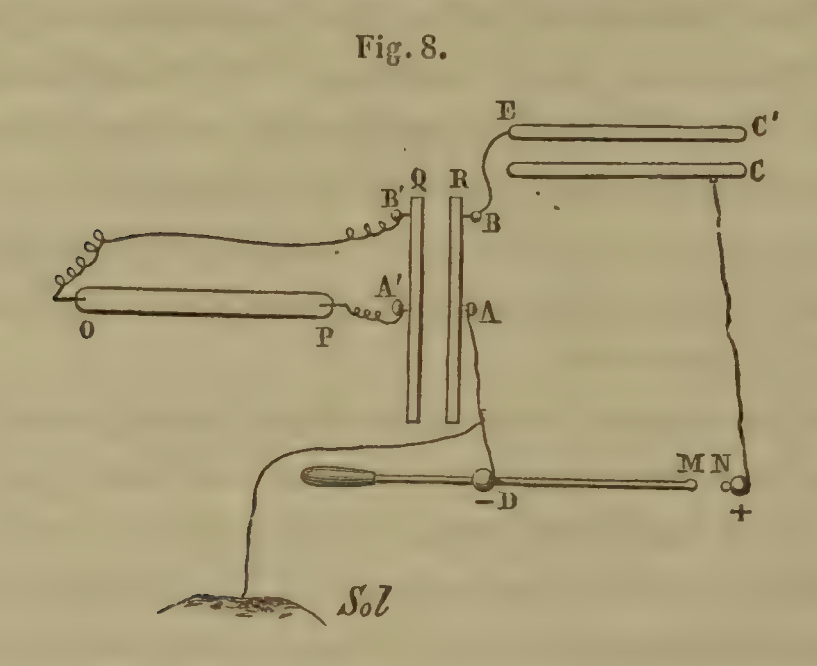
Je produis les courants d'induction au moyen de la machine de Holz en adoptant la disposition suivante : deux spirales de Matteucci sont placées en face l'une de l'autre ; la spirale induite communique par ses deux extrémités avec les fils d'un tube de Geissler (*fig.* 8) ; la spirale inductrice est en communication avec l'armure négative de la machine par une de ses poupées A et par l'autre B avec

le plateau C′ d'un condensateur à lame d'air, dont l'autre plateau C communique avec l'armure positive [1].

Il faut avoir soin, pour éviter tout effet de décharge latérale, de rendre la tension nulle en AB, en mettant la tige AD en communication avec le sol; on fera jaillir les étincelles en MN.

Dans ces conditions, le fil AB se trouvera parcouru par deux courants inverses, l'un de charge du condensateur,

Fig. 8.



l'autre de décharge, et des effets lumineux très-beaux s'observeront dans le tube OP. En faisant varier soit la distance CC′, soit la distance QR, soit la distance MN, on pourra observer les interversions du courant induit prédominant. M. Chautard s'est servi d'un tube de Holz pour manifester ces interversions; on peut le faire aussi, comme l'ont indiqué Masson et Verdet, en observant l'apparence des deux fils. Il arrive un moment où les deux fils ont le même aspect, et c'est à ce moment que se produisent, soit de larges tranches alternativement bleues et rouges, soit des stries plus fines et comparables aux stries ordinaires, suivant que le courant induit est plus ou moins intense.

---

(1) On a enlevé les bouteilles en cascade.

Ces deux sortes de stries peuvent se réaliser dans la même expérience en rapprochant progressivement les deux boules M et N.

L'effet peut être très-net, avec un tube dont le gaz s'illumine en blanc par l'effet du passage de l'électricité; dans le cas des larges stries, on voit le tube partagé par des zones épaisses d'un blanc éclatant, en tranches simplement opalescentes.

D'après les conditions dans lesquelles on observe le phénomène, on voit que les deux fils ont même apparence. On n'observe du reste aucune déformation des zones plus prononcées dans un sens que dans l'autre.

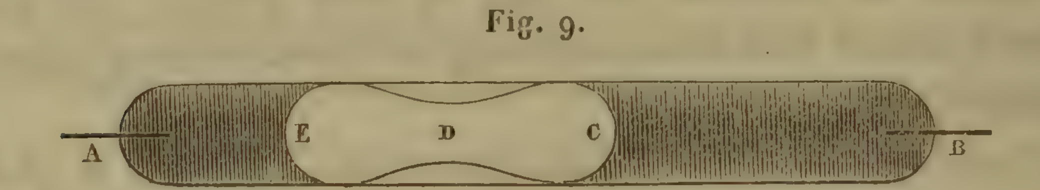
3. Des résultats intéressants peuvent être obtenus par la disposition suivante qui fait intervenir une sorte de décharge latérale. Relions les deux tiges AD et BE entre elles et rattachons-les à la poupée A, de telle sorte que la poupée B ne soit plus dans le circuit; enfin supprimons la communication de AD avec le sol. Le disque AR se trouvera posséder une tension négative variable et agira par influence sur le disque Q, de manière à produire un mouvement d'électricité par suite de décompositions variables de fluide neutre. Les effets lumineux sont très-beaux dans ces conditions : ils sont maximum pour une certaine distance des deux disques, et enfin se maintiennent encore en reliant à la poupée A′ l'extrémité P d'un tube de Geissler dont l'extrémité O communique avec le sol. Tous les effets que je vais mentionner disparaissent si l'on rétablit la communication avec le sol de l'armure négative de la machine.

Les deux extrémités P et Q recevront dans les conditions que nous venons d'indiquer des flux intermittents d'électricité positive: rien n'est du reste à changer dans la théorie que nous avons donnée, et nous pouvons prévoir la formation de couches alternativement condensées et dilatées, par conséquent, pour des décharges affaiblies, de stratifications épaisses, analogues à celles que nous avons

vues précédemment. On observe, en effet, des tranches bleues et rouges successives, et j'ai pu en constater six dans un tube long de 60 centimètres, large de 3.

Le même tube m'a donné, dans le cas de tension inductrice plus forte, l'apparence de la *fig.* 9.

Fig. 9.



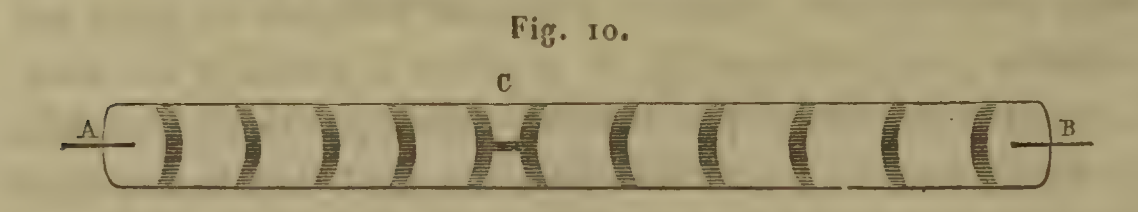
En AE et CB, vaste espace bleu.

En EDC, surface en forme de 8 illuminée en rouge.

Les deux parties ED et DC se séparent quand on diminue la distance explosive MN pour donner l'apparence précédente.

Avec un tube long de 40 centimètres et large de $2^c,5$ pour une distance des deux disques égale à 18 centimètres, j'ai obtenu l'effet remarquable représenté dans la *fig.* 10.

Fig. 10.



Des stries larges se produisent de chaque côté, tournant leur concavité en deux sens et se rejoignant à peu près au milieu par un étranglement qui rappelle celui de la *fig.* 9. La lumière est blanche dans le tube de la *fig.* 10, et les stries fort brillantes sont séparées par des régions opalescentes. Les fils en A et en B sont illuminés tous les deux, comme cela se trouve, du reste, quand on opère avec de l'électricité statique, sauf dans les cas de courants induits examinés plus haut.

4. L'expérience de Van der Willigen (¹) s'explique très-

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. I.

bien dans la théorie que nous avons donnée. L'interposition d'une résistance donne lieu à une série de décharges séparées par des instants où la tension est, sinon nulle, du moins beaucoup plus petite, de manière à permettre à la masse gazeuse d'être animée d'une série d'impulsions régulières dans un sens et dans l'autre. Il en est de même dans l'expérience de M. Bidaud [1], qui consiste à présenter un tube de Geissler au conducteur d'une machine de Carré en le tenant à une distance de 1 à 4 centimètres de ce dernier. Il en est encore de même de l'expérience de Grove, mais n'anticipons pas sur ce que nous aurons à dire des courants d'induction dynamique.

5. *Expériences avec la bouteille de Leyde.*

On peut certainement, comme l'indiquent MM. Quet et Seguin, obtenir des stratifications par la décharge d'une bouteille de Leyde, faiblement chargée. Je ne recommanderai cependant pas ce procédé pour sa commodité, et l'expérience n'a plus le même intérêt, puisque nous avons vu que, sous l'influence de la tension des armatures, les forces auxquelles nous attribuons la production du phénomène peuvent fonctionner longtemps avant la décharge. Il pourra donc se former des tranches dilatées et d'autres condensées sous l'influence des forces inverses et variables qui agissent sur les deux fils, tandis qu'on approche la bouteille, mais ce sera là l'exception. Les condensations et dilatations irrégulièrement distribuées par suite de la non-périodicité des forces ne donneront lieu le plus souvent qu'à un éclairement uniforme.

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX.

Expérience avec la machine de Holz.

Avec une machine de Holz on obtient, sans introduire de résistance [1], un flux central assez peu lumineux en opérant avec un tube gros. Sans doute que le cas de mouvements intestins du gaz que nous avons examinés se réalise ici. On n'observe jamais que de fort mauvaises stries, du côté du pôle positif, soit par l'introduction de résistance, soit par l'emploi de petits tubes. Si l'on ménage un intervalle d'air dans le circuit, l'illumination est fort belle, mais continue.

CONCLUSION.

En partant de mes expériences sur les flammes et sur les gaz, on peut admettre qu'il existe dans un tube de Geissler, traversé par une décharge, deux forces qui tendent à imprimer à la masse gazeuse un mouvement vibratoire.

La faible distance des nœuds et des ventres en rapport avec la vitesse de propagation du son se trouve expliquée par les expériences de M. Regnault, aussi bien que par les résultats de MM. Nyland et Cazin, et vérifiée dans les expériences du troisième Chapitre.

CHAPITRE II.

DES STRATIFICATIONS OBTENUES AVEC LA BOBINE DE RUHMKORFF [2].

Les stratifications obtenues avec la bobine de Ruhmkorff présentent des caractères particuliers qui nous obligent à les examiner à part : elles ont du reste été étudiées avec

---

[1] Des expériences récentes de Warren de la Rue ont montré que la lumière provenant d'une pile extraordinairement puissante ne se stratifiait que lorsqu'on produisait des intermittences de décharge.

[2] De la Rive (*Société de Physique de Genève*, t. XVII), se fondant sur

tant de soin par un grand nombre de physiciens qu'il n'y a aucun effet bien nouveau à signaler; mais nous pouvons tenter actuellement une explication des apparences les plus remarquables. C'est ce que je vais faire dans ce deuxième Chapitre.

Les deux courants inverses qui parcourent le fil induit, égaux en quantité, mais inégaux en tension, sont très-propres à la production et à l'entretien du régime vibratoire du gaz renfermé dans un tube de Geissler; aussi les stratifications se forment-elles dans la plus grande généralité des cas. On y observe, comme on sait, un espace noir du côté du pôle négatif qui est illuminé suivant toute sa longueur, et, de plus, la forme convexe des strates du côté du même fil.

Influence du pôle extérieur.

Dans la plupart des bobines existe un pôle extérieur,

---

la discontinuité des décharges obtenues avec les différentes sources, *admet* que les stratifications sont dues à des actions mécaniques qui accompagnent la transmission de l'électricité. Il démontre l'existence de ces actions en faisant remarquer qu'elles sont susceptibles de faire osciller la colonne de mercure du manomètre mis en communication avec le fluide élastique, et en constatant les perturbations qui se produisent dans le régime des vibrations par l'introduction dans le tube à expériences d'une petite quantité de gaz.

Pour de la Rive, l'impulsion du mouvement vibratoire émanerait de l'électrode négative : l'espace noir serait, en conséquence, occupé par un gaz plus dilaté. Une *sonde électrique* donne, en effet, des courants dérivés moins intenses lorsqu'elle est introduite dans l'espace noir, et un thermomètre placé dans cet espace s'échauffe moins qu'à l'électrode positive. Ces deux résultats s'expliquent bien en admettant au contraire que le gaz est condensé dans l'espace noir, de telle sorte que la résistance augmente assez pour que l'électricité se propage surtout dans cette région par la paroi interne du verre.

De la Rive, à propos de l'action des aimants, revient sur l'hypothèse qu'il a faite pour rendre compte de l'espace noir, mais ces dernières expériences sont encore moins concluantes.

possédant un excès de tension positive ou négative, suivant la direction du courant inducteur. L'influence de cet excès de tension est préjudiciable à la rapidité d'illumination des tubes, et il est souvent avantageux de mettre le pôle extérieur en communication avec le sol. Cette communication, sans action sensible dans les tubes un peu longs, peut amener certaines différences dans des tubes plus petits.

Si l'on approche le doigt du pôle extérieur positif, pour une certaine distance, le fil tout entier s'illumine comme au pôle négatif. L'effet disparaît pour une distance plus petite : alors sans doute le fluide en excès s'écoule par l'air plus facilement qu'au traverse du verre ([1]).

Si le doigt arrive en contact avec le pôle, on voit que les stries se déplacent du négatif au positif, quand le pôle extérieur est positif; elles se déplacent en sens inverse si l'on touche l'autre pôle.

Si l'on touche le pôle extérieur négatif, les stries se déplacent encore dans le sens du positif au négatif, et prennent un mouvement inverse si l'on touche l'autre pôle.

Dans les deux cas précédents, l'éclairement des parties dilatées du tube se modifie. Celles-ci semblent parcourues par un filet lumineux central, au lieu de présenter un éclairement uniforme.

Je n'attache pas à ces particularités une bien grande importance théorique; on peut en conclure que l'excès de fluide positif ou négatif libre, qui existe toujours au pôle extérieur, doit produire certains effets lumineux d'influence quand les deux extrémités des tubes ne sont pas trop éloignées, sans apporter de modification fondamentale dans le régime des stries. S'il est avantageux de se débarrasser de

---

([1]) Ce fluide en excès, sans action bien grande sur les stries, se perd dans l'usage ordinaire par la surface même du tube et les supports que l'on ne se préoccupe guère d'isoler.

cet excès de fluide, c'est : 1° parce que son maintien s'oppose certainement à l'interversion rapide du signe des courants induits; 2° parce que, la décharge qui traverse le tube étant moins forte, le régime des stries peut plus facilement se conserver.

Influence de l'intensité du courant.

On ne remarque pas de différence bien sensible dans les intervalles des strates lorsque le courant induit varie beaucoup d'intensité. Ainsi, en se servant d'une bobine de Ruhmkorff, de moyenne dimension, avec deux ou plusieurs éléments de pile, les strates dans un petit tube sont en même nombre que celles que l'on obtient avec une très-petite bobine. Je n'ai pu expérimenter avec les bobines les plus fortes, qui, seules, auraient pu me mettre sur la voie de modifications possibles pour de très-fortes tensions. On peut néanmoins conclure de mes expériences que les différences d'effets sont négligeables pour des différences de tension comprises entre des limites fort éloignées. Notre théorie rend facilement compte de ce résultat. Qu'y a-t-il, en effet, de changé quand on augmente le courant induit dans certaines limites? L'amplitude seule des vibrations qui n'altère pas, comme on le sait, la position des nœuds et des ventres. Il en est ici comme lorsqu'on souffle dans un tuyau sonore avec une force variable entre certaines limites; le même son est toujours produit, son intensité seule varie.

Constitution du courant induit.

Je ne traiterai ici de ce sujet si délicat que ce qui est nécessaire à l'établissement de notre théorie, et je le ferai d'autant plus à mon aise que je m'appuierai seulement sur la différence incontestée de tension des deux courants

induits et sur quelques résultats nouveaux actuellement hors de doute.

Le courant direct, possédant seul une tension appréciable, et seul susceptible de franchir sous forme d'étincelles de très-petits intervalles d'air, illumine seul nos tubes. Le courant inverse qui n'a pas de tension produirait simplement une interruption dans la décharge, sans agir autrement que de cette façon indirecte dans l'établissement du mouvement vibratoire. On conçoit donc que ce courant inverse ne puisse pas détruire la tension du fil négatif qui lui vient du courant direct et que ce fil devienne le siége d'une force attractive continue. Le fil positif, par le mouvement qu'il imprime aux gaz qui l'environnent, se décharge sans difficulté : il en est autrement du fil négatif, qui maintient par attraction du gaz condensé autour de lui. Ce dernier doit donc présenter un effet continu et, de plus, son action comme centre vibratoire doit être presque nulle.

Nous devrons donc admettre dans un tube de Geissler soumis au courant d'une bobine de Ruhmkorff l'existence d'une cause unique de vibrations efficace vers le fil positif et d'une attraction presque constante du gaz vers le pôle négatif. On peut prévoir déjà combien il nous sera facile de rendre compte de l'illumination du fil négatif et de l'espace noir; mais continuons d'examiner la constitution des courants induits. La succession des deux courants direct et inverse dépend de la rapidité du mouvement du marteau, mouvement qui n'est pas, comme on le sait, en relation bien intime avec la production des stratifications. Il suffit, en effet, pour avoir des résultats bien nets et bien fixes, que le mouvement du marteau soit bien régulier, sans qu'il soit bien rapide. Faut-il admettre que l'étincelle d'induction correspond à un grand nombre de décharges très-rapprochées, comme le veulent MM. Nyland et Cazin? Faut-il supposer que les variations de tension au pôle

positif sont suffisantes pour entretenir le mouvement vibratoire? Nous ne saurions actuellement répondre à la question d'une manière complète; mais de l'ensemble des travaux que nous venons de citer, rapprochés d'un grand nombre d'autres, de ceux de Blaserna, Bernstein, Schiller et de ceux plus récents de M. Mouton, il est permis de conclure que le mouvement oscillatoire rapide des courants induits est un fait, sinon entièrement connu, du moins démontré d'une manière bien suffisante pour l'objet que nous avons en vue.

Il arrive souvent, surtout pour les tubes un peu longs, que l'illumination ne se produit qu'au bout d'un certain temps; sans doute que les ébranlements de la masse gazeuse n'ont pas dès l'abord l'amplitude suffisante qu'ils acquièrent sous l'influence répétée de la même cause. Le flux électrique se propage ensuite, facilité dans sa propagation par l'établissement même du régime vibrant. Nous verrons dans le dernier Chapitre un exemple remarquable de l'influence du mouvement vibratoire d'un mélange détonant sur la rapidité de sa combustion, de telle sorte que l'on peut dire que le débit de la machine et les intervalles des décharges sont certainement liés au mouvement vibratoire formant les stries, sans pouvoir indiquer du reste les limites de cette influence réciproque.

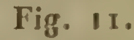
Forme des stratifications et espace noir.

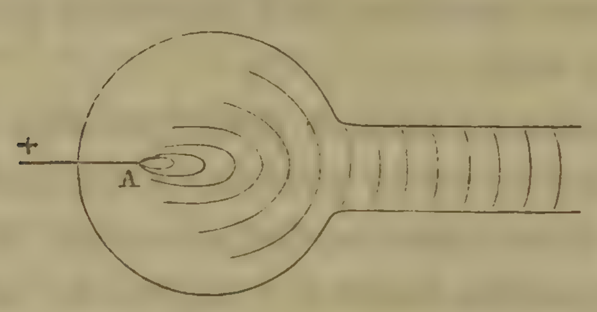
Les stratifications ont toujours la forme de surfaces tournant leur concavité vers le pôle positif. Il suffira pour expliquer cette apparence de se reporter à ce que nous venons de dire sur le rôle inerte du pôle négatif. Les ondes émanant du pôle positif seul doivent affecter la forme générale de surface sphérique dont les rayons vont en grandissant à mesure qu'on les considère plus loin du centre d'impulsion vibratoire. Il est difficile, de plus, de ne pas

reconnaître, dans la forme des plus éloignées, l'effet des résistances ou frottements contre la surface des verres, résistance dont la formule théorique ne tient nul compte [1].

La forme de surfaces circulaires ou ellipsoïdales peut se manifester avec une netteté remarquable dans certains cas particuliers dont je vais citer les plus frappants :

1° Avec un tube à renflements (*fig.* 11), le pôle exté-


Fig. 11.

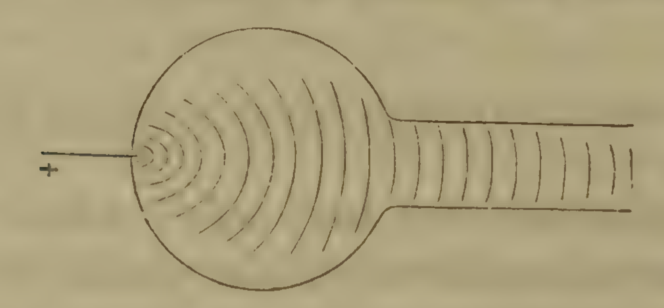


rieur étant négatif, on peut observer des surfaces fermées en forme d'ellipsoïdes tout autour de l'extrémité du fil positif.

Si le pôle extérieur est positif, l'effet ne se produit que par l'approche de la main ; on obtient, si l'on ne permet pas à l'excès de fluide de s'écouler, des stries concaves, mais dont les bords vont couper la surface de la boule.

2° On peut obtenir les mêmes apparences au moyen de

Fig. 12.



tubes dans lesquels la pointe de platine forme à l'intérieur une très-petite saillie (*fig.* 12), sans avoir besoin de dis-

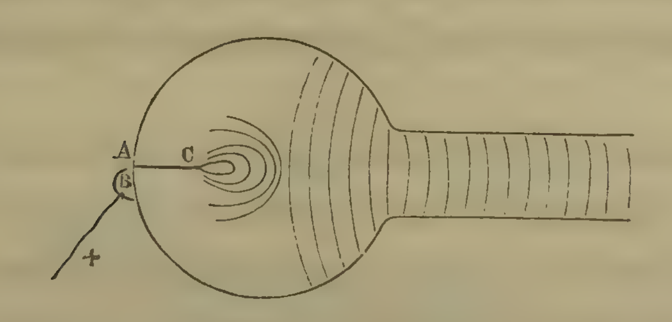
---

(1) Nous examinerons l'influence des frottements contre les parois sur la vitesse de propagation des mouvements vibratoires, dans le troisième Chapitre.

position particulière comme dans le cas précédent. La similitude entre ces effets et ceux que produisent les ondes sonores est des plus complètes : les stries se modifient ensuite dans la partie cylindrique, mais ceci se rattache à la question si complexe de la propagation des ondes dans des tuyaux de sections différentes et aussi à des phénomènes que j'examinerai dans le paragraphe suivant.

3° Le fil du tube de la *fig.* 11 s'étant cassé comme le représente la *fig.* 13, j'ai pu obtenir, en mettant la

Fig. 13.



boucle en communication avec le fil induit, de manière à ménager entre AB un petit intervalle où l'étincelle puisse jaillir, deux séries d'ondes produites, les unes par les vibrations émanant directement de la pointe, d'autres inverses provenant de réflexions sur les parois de la portion sphérique. Le pôle extérieur était négatif comme dans l'expérience du n° 1 : les stries de la portion cylindrique ne présentaient aucune altération. Sans doute qu'ici, par suite de la décharge imparfaite, le tube lui-même restait électrisé de telle sorte que dans la boule toute seule se produisaient des mouvements assez énergiques susceptibles de donner les deux séries d'ondes qu'éclairait le passage de l'électricité. On voit, en effet, que, grâce à l'intervalle à franchir et en ne tenant compte que du courant qui peut le franchir, des phénomènes d'influence doivent se produire, tendant à rendre plus rapide le temps d'une oscillation. Le fil AC devient en effet négatif en A, positif en C; puis, l'étincelle jaillissant, l'électrisation positive a

lieu pendant un temps très-court, puis l'orientation d'influence se reproduit, et ainsi de suite. On conçoit facilement que l'excès de tension correspondant au pôle extérieur nuise à cette influence qui suit chaque décharge et empêche ainsi un mouvement vibratoire local de s'établir dans la boule.

Les stries que nous venons d'observer sont plus fines que celles qui illuminent le tube, et cependant, par la comparaison avec les ondes sonores, nous devrions trouver des intervalles sensiblement égaux : il est probable que le rapport des intervalles moyens est simple et nous verrons des faits analogues dans la combustion des mélanges détonants.

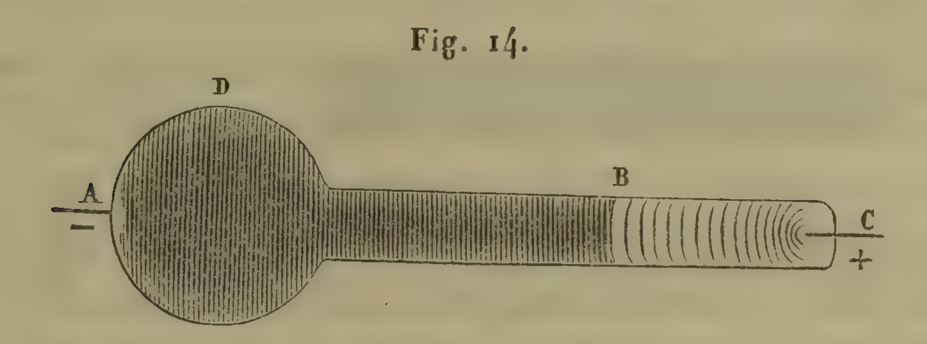
Ces diverses expériences rappellent celles de Grove, qui a pu faire apparaître ou disparaître les stries en faisant varier la distance explosive AB. MM. Quet et Seguin ont fait remarquer, à propos de ces expériences, que l'on peut obtenir soit la lumière stratifiée, soit la lumière continue, soit simultanément les deux modes de lumière. « Si le jet lumineux est quelquefois continu d'un bout à l'autre du tube, il arrive aussi que, étant continu à partir du pôle négatif jusqu'à une certaine distance, il se montre stratifié depuis cette limite jusqu'au pôle positif. » Ainsi deux modes de propagation peuvent coexister : ce sont deux modes de vibrations provenant des forces plus égales agissant aux deux extrémités du tube. On conçoit, en effet, que l'interposition d'une couche d'air suffisante mette les deux fils dans des états de tension comparables, de manière à reproduire les effets que fournissent les deux jarres en cascade reliées par un tube de Geissler.

Dans nos expériences, les stratifications apparaissent de préférence au pôle positif, qui seul, d'après ce que nous avons vu plus haut, peut jouer le rôle de centre vibratoire efficace. Au pôle négatif se manifeste une attraction *continue,* en relation sans doute avec l'illumination du fil et

la production de l'espace noir. En faisant le vide dans l'œuf, la lumière violette du pôle négatif est nettement formée de trois couches stratifiées, dont la formation est le dernier indice de la nature inverse des charges qui se succèdent vers ce pôle : ces tranches sont moins nettes dans un tube de Geissler, mais on peut les considérer comme existantes.

La partie du tube qui environne le fil négatif devant, comme nous l'avons vu, conserver une tension négative très appréciable (voir *les expériences de Riess sur les propriétés électroscopiques des tubes de Geissler*), une succion considérable se produit d'une manière permanente.

Fig. 14.



L'électricité tendant à suivre la route la plus courte, comme l'ont démontré récemment les expériences de M. Mascart, se propage à partir d'une certaine distance de l'extrémité négative, suivant la surface interne du verre, pour arriver jusqu'au fil qui s'illumine plus que l'espace environnant, parce qu'il y a par sa surface passage de la totalité de l'électricité répandue dans la masse gazeuse qui le sépare des parois du verre et qu'au voisinage de ce fil la condensation est certainement plus énergique.

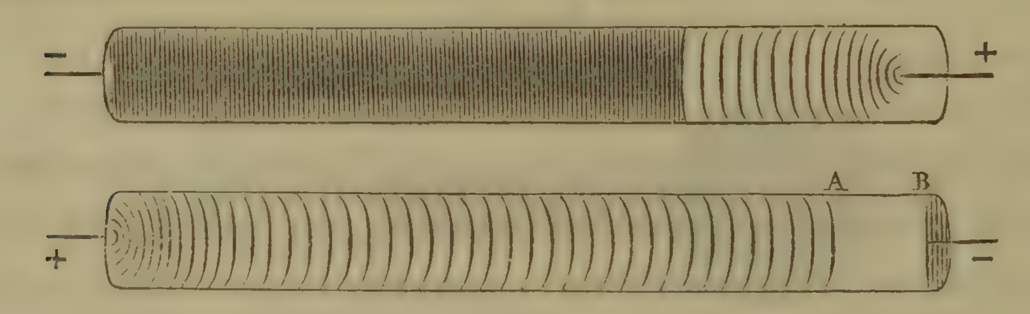
Si les choses se passent comme nous l'indiquons, il est clair qu'on diminuera l'étendue de l'espace noir en allongeant le fil négatif et qu'on en augmentera au contraire l'épaisseur en raccourcissant ce dernier; c'est ce qu'on démontre de la façon la plus nette au moyen du tube de la *fig.* 12. Si le pôle A est négatif (*fig.* 14), on a l'apparence suivante : de A à B, simple opalescence des parois; de B à

C, stries; en A, vive illumination. L'électricité négative ne trouve à se répandre que sur les parois du verre et c'est sur elles que se portera l'électricité du pôle C.

Les stries qui s'établissent sous l'influence du centre d'ébranlement vibratoire en C auront pour cause, comme dans le cas général, l'interférence des ondes directes et réfléchies, la réflexion se produisant sans doute avec des changements de phases qui sont totalement inconnus, mais sur lesquels il n'est pas nécessaire d'être renseigné pour se faire une idée générale du phénomène.

Le tube cylindrique de la *fig.* 15 donne aussi de très-bons résultats.

Fig. 15.



Signalons en terminant une particularité sur cet espace noir AB. Quand le pôle extérieur est négatif, la tranche noire est plus petite que quand elle se produit à l'autre pôle. La diminution est environ d'un cinquième pour des tubes longs et larges : ici encore nous trouvons un effet perturbateur de l'excès de tension du pôle extérieur.

Expériences de M. Faye.

De remarquables recherches ont été effectuées par M. Faye [1] sur les stratifications dans les vapeurs métalliques. Ces vapeurs, meilleures conductrices que les gaz et présentant néanmoins une résistance assez grande pour

(1) *Institut*, t. XXIX.

que l'illumination se manifeste, sont très-propres à permettre le jeu des forces que nous avons étudiées. Le fait curieux en lui-même, puisqu'il renseigne sur la conductibilité électrique des métaux en vapeur, n'est pas le plus saillant au point de vue du grand astronome. M. Faye a voulu constater, au moyen de la lumière électrique, l'existence d'une force répulsive émanant de la chaleur. Cette question, qui a tenté Bennet, Laplace, Fresnel, et plus récemment M. Crookes, me semble bien difficile à résoudre, et les expériences de M. Faye peuvent être expliquées, comme nous allons voir, en admettant simplement que la chaleur modifie la force élastique des gaz.

M. Faye constate, au moyen d'une lame de platine placée dans un œuf électrique et sur laquelle on produit la lumière bleue négative, que cette lumière bleue s'écarte de la lame lorsque sa température s'élève suffisamment, pour revenir ensuite à la position première quand la température redevient ce qu'elle était. Sur quoi peut porter la répulsion de la chaleur? Sur le gaz évidemment. Or l'effet ne peut-il pas s'expliquer en supposant produite par la chaleur une variation de densité du gaz le plus voisin de la lame et par suite la répulsion de la portion du gaz la plus condensée et la plus lumineuse. On rendra compte de la même manière des effets produits par la lumière rose ([1]).

Les parties lumineuses correspondent aux nœuds.

D'après Riess (*loco citato*), l'apparence lumineuse se produirait dans les parties les moins condensées : la propagation dans l'espace obscur se ferait par le mouvement même des particules. Cependant, des fils de soie très-minces, mis dans cet espace, n'ont indiqué aucun mouve-

---

([1]) *Institut*, t. XXVIII.

ment. MM. Quet et Seguin admettent au contraire que l'illumination se produit vers les condensations et l'obscurité vers les dilatations. J'incline pour cette dernière opinion qui se lie naturellement avec la netteté de séparation et le peu d'épaisseur que présentent en général les stratifications. En se reportant, en effet, à l'hypothèse d'un mouvement vibratoire, on voit que l'explication est des plus simples : la vitesse décroît successivement du ventre au nœud ; il devrait donc se produire des tranches plus épaisses, séparées par des intervalles noirs plus petits. Or c'est l'inverse qui se produit, notamment dans les tubes réguliers et un peu gros. L'illumination de la partie négative est aussi une preuve en faveur de notre manière de voir.

CONCLUSION.

En appliquant notre théorie à l'examen des particularités les plus importantes, nous sommes, comme on le voit, parvenu à en rendre un compte satisfaisant. Il nous restera sans doute à étudier de plus près les effets des variations de pression, surtout avec les sources à haute tension employées dans le premier Chapitre ; mais, ne prévoyant pas encore le moment où nous pourrons nous servir dans ce but d'instruments un peu précis, nous nous bornerons à prendre date pour cette partie de notre travail. La constance de l'attraction au pôle négatif se trouve nécessairement liée à la pression du gaz intérieur, et il sera intéressant de déterminer la relation qui existe entre cette pression et l'intensité de la force attractive.

CHAPITRE III.

REPRODUCTION DES APPARENCES STRATIFIÉES.

MM. Quet et Seguin ont reproduit les apparences stratifiées en faisant passer l'étincelle d'induction au travers de substances médiocrement conductrices. J'ai démontré,

de mon côté, que les forces attractive et répulsive des électricités négative et positive produisaient leurs effets sur les corps pulvérulents, mais dans des circonstances le plus souvent masquées par la prédominance du vent électrique. L'expérience de MM. Quet et Seguin avec du noir de fumée étendu sur une lame de verre est très-capricieuse : je l'ai répétée un grand nombre de fois et j'ai reconnu que les plus petites causes venaient altérer la netteté des résultats. Le verre joue dans cette expérience un rôle trop important pour pouvoir, malgré son intérêt, en tirer un grand parti théorique.

M. Stefan ([1]) a démontré la production de stratifications dans un liquide animé d'un mouvement oscillatoire, et a tiré de ses expériences une explication des stratifications électriques; mais il est obligé d'invoquer des effets d'inégale résistance contre les parois et pour le liquide et pour les gaz, inégalité dont la démonstration ne paraît pas bien commode à établir.

Sur les substances gazeuses, je dois mentionner la formation des stries par MM. Quet et Seguin dans une flamme très-fuligineuse; mais ici encore l'expérience est indirecte, et les effets peuvent être interprétés de différentes façons. Il n'en est pas de même des résultats que j'ai obtenus dans la combustion des mélanges détonants, que je vais résumer en n'insistant que sur les parties qui se rattachent le plus à notre sujet ([2]).

Apparences dans les petits tubes.

Un mélange détonant d'oxygène et d'hydrogène, brûlant dans un tube de petite dimension, fermé à un bout et dont la surface interne est enduite de paraffine, occasionne la

([1]) *Les Mondes*, t. XXXII.

([2]) *Voir* pour plus de détails un Mémoire paru dans le *Recueil des Mémoires de l'Académie de Caen*, année 1875.

formation de traces parallèles et équidistantes où la paraffine a été fondue. L'aspect rappelle celui des stratifications de la lumière électrique et souvent la régularité des divisions que l'on marque sur les tubes volumétriques. Il est indispensable pour que le phénomène se produise bien : 1° que le diamètre du tube ne dépasse pas $2^c,15$; 2° que la composition du mélange soit appropriée aux dimensions du tube ; 3° que la combustion ne soit pas trop rapide par suite d'une trop forte quantité de gaz dans les proportions qui constituent l'eau.

Les mélanges qui m'ont donné les meilleurs résultats sont :

Le mélange de 1 volume d'air avec 1 volume d'hydrogène, que je désignerai par α.
Le mélange de 1 volume d'air avec 2 volumes d'hydrogène, que je désignerai par β.
Le mélange de 1 volume d'oxygène avec 19 volumes d'hydrogène, que je désignerai par γ.

a. Si les tubes ont une longueur ne dépassant point 30 centimètres, la détonation, pour un mélange gazeux convenable, produit un son musical très-net, et l'on voit apparaître des stries ou lignes de fusion très-nettes, à partir d'une distance de l'ouverture où se produit l'inflammation, qui paraît varier avec le diamètre.

Voici quelques résultats correspondant à ces apparences régulières :

Mélange.	Longueur.	Diamètre.	Distance des stries.
	c	c	c
α......	5,2	0,63	0,086
α......	17,6	0,75	0,360
α......	7,9	1,16	0,162
β......	21,5	2,15	0,180
β......	17,5	1,97	0,150
γ......	24,0	1,25	0,260

Les stries sont irrégulières, et il se produit un son moins pur, formé de notes discordantes si l'on change la nature des mélanges. Ainsi le tube n° 1, par exemple, avec le mélange β ou γ, présente des stries irrégulières. La *fig.* 16 donne une idée de la netteté du phénomène dans l'expérience concernant le n° 1.

La détonation qui se produit à l'ouverture A, quand on enflamme le mélange, donne lieu à un ébranlement sonore, par suite de la dilatation due à la combustion, suivie d'une condensation rapide de la vapeur d'eau. Le son qui en résulte sera ou non renforcé par le tube jouant le rôle de tuyau sonore. Dans le premier cas, le régime des ondes

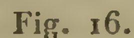
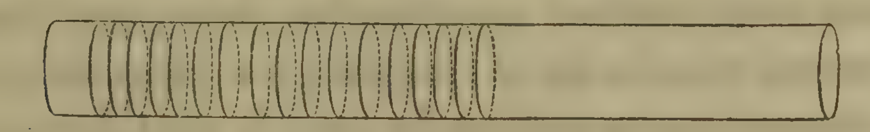


Fig. 16.



s'établira régulièrement, et, si la combustion n'a pas par elle-même un effet mécanique très-violent, elle se propagera dans l'intérieur du tuyau, marquant par une fusion plus complète de la paraffine la position des nœuds.

Il résulte de là plusieurs conséquences importantes :

1° L'établissement d'un régime régulier de vibrations n'est pas incompatible avec la propagation d'un flux calorifique et lumineux dont l'énergie est encore assez considérable. Nous pouvons donc admettre que la propagation de l'électricité dans les tubes de Geissler, lorsque les décharges ne sont pas trop fortes, ne modifie pas nécessairement la succession des tranches dilatées et condensées.

2° La vitesse de propagation du son se trouve singulièrement diminuée dans les tuyaux de petit diamètre, si la loi des tuyaux sonores est applicable. Je n'ai fait encore qu'une détermination sur ce sujet si délicat, n'ayant pas sous la main les instruments de précision nécessaires. Le tube n° 1 donne sensiblement le fa_5. J'ai cherché, d'abord,

pour déterminer la hauteur que j'indique, un tube assez petit pour donner un son, en soufflant sur son bord, à l'unisson de celui de la détonation ; puis j'ai cherché un tube donnant l'octave, c'est-à-dire fa_4, que j'ai pu obtenir par comparaison avec un tuyau de la collection du cabinet de Physique.

Il résulte de ces déterminations que le son produit par la combustion du mélange α dans le tube n° 1 correspond à 2900 vibrations simples.

D'après la formule des tuyaux sonores $V = nl$ et la valeur de l, donnée par l'expérience égale à $0^c,086$, on trouverait que

$$V = 2^m,495.$$

Je discute ce résultat remarquable dans une Note que l'on trouvera à la fin de ce Chapitre ; on peut en conclure que la vitesse de propagation du son ([1]) peut devenir très-petite dans les tubes étroits. Il en est de même de la propagation des ondes excitées par les forces électriques que nous avons considérées. Le temps T, qui séparera deux étincelles ou deux variations successives de tension, pourrait dès lors ne pas être très-petit pour les intervalles que l'on observe.

Une dernière remarque, relative à la diminution de la vitesse dans des tubes de diamètre peu considérable : si l'on casse un tube de Geissler, malgré le degré de vide bien supérieur à celui qui est nécessaire pour produire l'expérience du crève-vessie, ni la rentrée de l'air, ni celle de l'eau ne produit aucun bruit de choc appréciable.

b. Avec de longs tubes, la détonation produit un bruit confus, comme un clapotement, correspondant à deux et

---

([1]) Sans vouloir traiter la question relative aux variations de section que peuvent présenter les tubes, il est facile de voir que, V diminuant avec cette section, les nœuds plus nombreux devront être plus rapprochés.

même trois bruits distincts. Les apparences parfois irrégulières vers l'ouverture deviennent toujours perpendiculaires à l'axe et également espacées vers la seconde moitié du tube. Les nombres inscrits dans la dernière colonne de droite représentent les intervalles égaux.

Mélanges.	Longueur.	Diamètre.	Distance des stries.
	c	c	c
α......	124	0,6	1,5
γ......	124	0,6	1,8
γ......	99,5	1,1	1,35
γ......	87	0,75	1,2

Nous n'avons de rapprochements à faire entre ce cas et les stratifications qu'au sujet de l'apparence dans l'obscurité. Si, en effet, on opère la combustion dans une chambre noire, on croit avoir sous les yeux un tube de Geissler illuminé par un seul mouvement du marteau de l'interrupteur d'une bobine de Ruhmkorff.

c. Quand on prend des tubes de longueurs intermédiaires, on peut avoir en même temps des stries très-larges et d'autres peu espacées, comme avec les tubes du § *a*. L'oreille prévient, du reste, si des stries fines ont dû se produire : un son musical se manifeste dans ce cas, soit au début, soit à la fin de la combustion.

Mélanges.	Longueur.	Diamètre.	Stries.
		c	c
α........	38	1,3.......	{ 0,65 0,30
α........	30	1,2.......	{ 0,6 0,2
α........	60	1,1.......	{ 0,3 0,6
α........	40	1,5.......	{ 0,7 0,33

Le premier nombre de l'accolade s'applique aux stries

les plus voisines de l'extrémité fermée. Les grandes stries, comme celles du § *b*, proviennent de la superposition des ébranlements vibratoires résultant de la combustion du mélange détonant dans une portion de la longueur du tuyau. Les stries fines, seules, sont en rapport avec les stratifications électriques. On voit que le renforcement du son pourra ne se faire que dans une portion du tuyau, de même que les stries pourront n'apparaître dans certains cas que d'un côté des tubes (expériences de Grove).

d. Quand la combustion est trop vive et trop rapide, on n'observe plus trace de mouvements vibratoires ; il en est de même quand la décharge électrique est trop forte.

e. Enfin le mouvement vibratoire influence la rapidité de la combustion, la favorise par conséquent, de même qu'il favorise la décharge électrique qui ne se produit dans certains tubes que lorsque le marteau a déjà fonctionné pendant quelque temps.

Cela résulte des expériences suivantes :

Les apparences avec l'oxyde de carbone et l'oxygène ou l'air sont moins nettes, sans doute parce que, ici, après la combustion moins énergique, ne se produit pas une condensation comparable à celle que donne la vapeur d'eau. On peut cependant obtenir des apparences stratifiées avec de longs tubes et un mélange de 1 d'oxyde de carbone pour 3 d'air.

Si l'on opère avec un mélange formé de 1 d'air et 1 d'oxygène, la combustion est très-lente dans une éprouvette ordinaire, tandis qu'elle est rapide et sonore dans un tube du plus petit diamètre.

Avec le premier mélange, la combustion, lente d'abord, s'accélère vers la région moyenne où se produisent les stries, pour se terminer vers le fond du tuyau avec une vitesse très-petite.

CONCLUSION.

Nous retrouvons, comme on le voit, dans les différentes circonstances de combustion des mélanges détonants, les caractères les plus importants des stratifications. Il est donc permis d'assimiler les causes qui produisent les deux séries de phénomènes et de regarder comme démontré que les stratifications sont le résultat du passage de l'électricité dans des couches gazeuses dont les condensations et les dilatations se succèdent à très-peu près comme celles d'un tuyau sonore; ces condensations et ces dilatations s'établissent en vertu du jeu des forces attractive et répulsive précédant la décharge et provenant de la différence d'effets statiques des électricités positive et négative.

NOTE.

L'expérience faite avec le tube de $5^c,2$ de longueur, large de $0^c,63$ et donnant des stries dont l'intervalle est de $0^c,086$, a été de ma part l'objet de recherches que je vais résumer rapidement. La conclusion à en tirer est que, sans admettre le nombre que nous avons déduit pour la vitesse de propagation du son, cette dernière doit se trouver diminuée dans une forte proportion.

Une première remarque est relative à la longueur : on doit la réduire au $\frac{2}{3}$, c'est-à-dire à $3^c,46$, car ce n'est qu'à partir de $1^c,1$ environ de l'ouverture que les stries commencent à marquer.

Deux séries de recherches peuvent nous aider à expliquer la curieuse apparence que nous avons signalée : les recherches sur la résistance que l'air et les gaz éprouvent dans les tuyaux de conduite et celles sur les tuyaux sonores.

Les travaux de Girard (*Mémoires de l'Institut*, t. V), de d'Aubuisson, de Lagerhjelm, de Barré de Saint-Venant et Wantzel établissent l'existence d'un frottement très-appréciable du gaz contre les parois. Ainsi on trouve dans les expériences de Girard

le tableau suivant, correspondant à des tubes dont le diamètre est $0^{m},01579$:

Longueurs.	Carrés des vitesses d'écoulement.
m	m
37	8
56	6
126	2,4131

pour un même excès de pression.

Si l'on remarque que les mouvements des tranches gazeuses se prolongent nécessairement dans l'établissement des nœuds et des ventres d'un tuyau sonore, on voit que la résistance contre les parois peut ne pas être négligeable, même pour un tube de petite longueur, comme on le suppose habituellement. Ne serait-ce point même là une des causes de l'inexactitude de la relation $V = nl$ appliquée à ces tuyaux? Quoi qu'il en soit de cette manière de voir, nous sommes en droit d'admettre, d'après les travaux de Girard, que la vitesse du son dans notre petit tuyau est diminuée.

On pouvait espérer constater expérimentalement cette diminution de vitesse. J'ai installé dans ce but dix tubes, de $0^{c},62$ environ de diamètre, bout à bout, de manière à former un tube long de 11 mètres. L'une des extrémités du tube ainsi formé se trouvait dans la bouche, l'autre arrivait dans l'oreille. En émettant un son avec la voix de tête, j'ai perçu un retard d'environ $\frac{1}{10}$ de seconde, car l'effet était comme celui d'un écho. On trouve ainsi une vitesse de 110 mètres par seconde.

Si je donne le résultat de cette expérience, ce n'est pas que j'attache une grande confiance à la détermination numérique elle-même; c'est parce qu'il montre : 1° qu'il y a retard appréciable ; 2° que la valeur du retard est loin de donner l'explication du nombre si faible déterminé par l'équation $V = nl$.

Les recherches de Wertheim (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XXIII) vont nous être d'un grand secours pour résoudre la difficulté qui nous occupe. En se servant d'un tuyau fermé, en verre, de 20 millimètres de diamètre, installé sur une embouchure de laiton, il a trouvé les résultats consignés dans le tableau suivant :

Longueur.	$V = nl$.	Vitesse corrigée.	Différence des vitesses.
mm	m	m	m
100	256	337	81
256	294	331	37,4
523	319	339	19,6
1231	328,8	336	7,2

n correspond au son fondamental.

La correction des vitesses se faisait par la formule :

$$V = n(l + z) = n'(l' + z) = \ldots$$

La différence entre les vitesses croît à mesure que la longueur du tuyau diminue. Cette différence croît aussi en sens inverse du diamètre de l'orifice, comme le démontrent d'autres résultats qu'il est inutile de transcrire ici, de telle sorte que, pour notre tube de $34^{mm},6$ et de $6^{mm},3$ de section, on devra avoir une différence de vitesse considérable.

Si l'on fait les produits

$$\begin{aligned} 1231 \times 7,2 &= 9583,2 \\ 523 \times 19,6 &= 10250,8 \\ 256 \times 37,4 &= 9574,4 \\ 100 \times 81 &= 8100 \end{aligned}$$

on remarque qu'ils sont constants pour les trois premières séries. La moyenne est de 9377, de telle sorte qu'en négligeant la différence du diamètre, nous pourrons écrire pour notre tube

$$34,6 \times x = 9377, \quad x = 271,$$

et la vitesse correspondant à $V = nl$ sera

$$336,4 - 271 = 65^{m},4.$$

Il y a encore loin de ce nombre à celui que nous avons indiqué d'abord; mais ici encore une remarque de Wertheim nous permettra de faire rentrer l'anomalie que nous avons observée dans celles ordinaires aux tuyaux sonores. Si, laissant constante l'ouver-

ture de la prise d'air, on augmente graduellement la pression, on fait produire les harmoniques successives. Lorsqu'on est arrivé à une harmonique d'un ordre assez élevé, en continuant d'augmenter la pression, au lieu de l'harmonique suivante, on perçoit le son fondamental du tuyau ou l'octave de ce son. La pression est sans doute très-grande, quand la détonation du mélange gazeux fait parler le petit tuyau de notre expérience, et nous devons entendre, au lieu de l'harmonique très-élevée qui se produit, le son fondamental même du tuyau. Ainsi les intervalles de $0^{c},086$ ne correspondent pas aux intervalles nodaux de fa_5, mais à une harmonique de cette note. En partant de la valeur de la vitesse déduite des expériences de Wertheim, nous pouvons poser

$$65^{m},4 = n \times 0^{m},00086,$$

d'où

$$n = 76046,$$

qui correspond à la quinzième harmonique.

En résumé, si l'on admet que la correction Wertheim puisse s'appliquer rigoureusement aux tuyaux de petites dimensions, on pourra conclure que ces derniers sont susceptibles de rendre facilement des harmoniques d'un ordre élevé. Si l'on suppose, au contraire, que la correction Wertheim est trop peu approchée, et que la vitesse de propagation doit être considérée comme bien inférieure à la valeur ordinaire, il ne sera plus nécessaire d'admettre la production d'harmoniques d'un ordre aussi élevé. Quel que soit le choix que l'on fasse entre ces deux manières de voir, il reste acquis, comme fait expérimental, que des nœuds très-rapprochés peuvent se produire dans un tuyau de petite dimension.

SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE LA MATIÈRE A L'ÉTAT LIQUIDE ET A L'ETAT GAZEUX SOUS DES CONDITIONS VARIÉES DE TEMPÉRATURE ET DE PRESSION;

PAR M. ANDREWS (1).

(Extrait par M. BERTIN.)

Dans ses expériences de 1869 (2), M. Andrews avait déjà soumis l'acide carbonique renfermé dans des tubes capillaires à des pressions qui dépassaient 100 atmosphères. Depuis cette époque, les améliorations qu'il a apportées à son appareil lui ont permis d'opérer sous des pressions plus que doubles, et aujourd'hui il pourrait facilement porter la pression à 500 atmosphères, si cela était nécessaire.

Pour mesurer de semblables pressions en colonne de mercure, il eût fallu des tubes d'une longueur démesurée : aussi on dut se contenter du manomètre à air, c'est-à-dire que la pression de 200 atmosphères, par exemple, était simplement celle qui ramenait le volume de l'air à la 200e partie de sa valeur primitive. Il y a là une difficulté que M. Andrews n'a encore pu résoudre. Une première fois, il y a trois ans, il avait imaginé un appareil qui devait servir à mesurer les pressions les plus élevées par les additions successives d'une colonne de mercure de longueur constante; mais les cuirs des écrous ne purent tenir le mercure sous ces pressions, tandis qu'ils tenaient parfaitement l'eau sous des pressions beaucoup plus fortes. Il espère obtenir cette mesure par une autre méthode plus simple en principe et débarrassée des difficultés qui l'ont

(1) *Philosophical Magazine*, numéro de janvier 1876, p. 78-84.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. II, p. 208.

arrêté jusqu'ici; mais, pour le moment, il n'a pu mesurer les pressions que sur un manomètre à air ou à hydrogène.

Les expériences ont porté principalement sur le gaz acide carbonique pur ou mélangé d'azote.

Liquéfaction de l'acide carbonique. — Dans ses premières expériences, l'auteur avait déjà déterminé les pressions qui rendent l'acide carbonique liquide aux deux températures de 13 et de 21 degrés. Il donne aujourd'hui un tableau plus complet.

Points de liquéfaction de l'acide carbonique.

D'après M. Andrews.		D'après M. Regnault.	
Températures en degrés centigrades.	Pressions en atmosphères.	Températures en degrés centigrades.	Pressions en atmosphères.
»	»	—25,82	16,98
0	35,04	0	35,40
5,45	40,44	5,46	41,11
11,45	47,04	12,39	49,05
16,92	53,77	17,11	54,88
22,22	61,13	22,44	61,94
25,39	65,78	25,95	67,27
28,30	70,39	29,08	69,73
»	»	42,50	81,54

J'ai placé à côté des expériences de M. Andrews celles de M. Regnault [1], en choisissant celles qui ont été faites à peu près à la même température : elles donnent des pressions un peu plus élevées. Cette différence tient, suivant M. Andrews, à ce que les mesures de M. Regnault ne font pas connaître les pressions auxquelles l'acide carbonique pur se liquéfie, mais celles qui sont exercées par l'acide carbonique liquide dans un appareil de Thilorier, et ces dernières sont toujours trop fortes, à cause de la présence

(1) *Mémoires de l'Académie*, t. XXVI, p. 618.

inévitable d'une petite quantité d'air. Il suffit de $\frac{1}{500}$ d'air pour exercer dans ces expériences une influence perturbatrice sérieuse.

Loi de Boyle ([1]). — On sait depuis longtemps que l'acide carbonique ne suit pas la loi de Mariotte. Dans son premier Mémoire, M. Andrews a montré que les écarts sont considérables; ses nouvelles expériences conduisent à la même conclusion. Il en rapporte trois séries faites aux températures de 6°,7, 63°,7 et 100 degrés. Ces températures étaient fournies : la première par de l'eau, la deuxième par de la vapeur d'alcool méthylique, et la troisième par la vapeur d'eau. Dans le premier cas, on n'a pas pu dépasser 40 atmosphères sans liquéfier le gaz, mais aux températures élevées il n'y avait plus de limite à la pression et celle-ci a été poussée jusqu'à 223 atmosphères.

Dans le tableau suivant, la première colonne fait connaître la température de l'acide carbonique; la deuxième, la pression p ou l'inverse du volume de l'air dans le manomètre; la troisième, $\frac{1}{v}$ ou l'inverse du volume de l'acide carbonique, et enfin la dernière, $\frac{v}{V_0}$ ou le rapport du volume de l'acide comprimé à $t°$ à son volume à zéro sous la pression d'une atmosphère.

Compressibilité de l'acide carbonique à diverses températures.

	t.	p.	$\frac{1}{v}$.	$\frac{v}{V_0}$.
	°	atm.		
	6,90	13,22	14,36	0,07143
	6,79	20,10	23,01	0,04456
	6,73	24,81	29,60	0,03462
	6,62	31,06	39,57	0,02589
	6,59	40,11	58,40	0,01754
Moy.	6,7			

([1]) Loi de Mariotte.

	$t.$	$p.$	$\frac{1}{v}.$	$\frac{v}{V_0}.$
	o	atm		
	63,97	16,96	17,85	0,06931
	63,57	54,33	66,06	0,01871
	63,75	106,88	185,90	0,00665
	63,70	145,54	327,30	0,00378
	63,82	222,92	446,90	0,00277
Moy.	63°,7			
	100,38	16,80	17,33	0,07914
	100,33	53,81	60,22	0,02278
	100,37	105,69	137,10	0,01001
	99,46	145,44	218,90	0,00625
	99,44	223,57	380,90	0,00359
Moy.	100			

On voit par ce tableau que l'acide carbonique, sous la pression de 223 atmosphères, se comprime deux fois plus que l'air à 63°,7; mais l'écart est moins grand à 100 degrés, comme si le gaz s'approchait d'autant plus de l'état parfait que sa température est plus élevée. Cette remarque, faite déjà par l'auteur dans son premier Mémoire, nous porte à croire que les températures les plus basses que nous ayons encore obtenues jusqu'ici doivent être encore énormément au-dessus des points critiques des gaz permanents.

Loi de Gay-Lussac. — M. Regnault a déjà reconnu que le coefficient de dilatation du gaz n'est pas indépendant de la température et de la pression, comme le croyait Gay-Lussac; mais les écarts qu'il a constatés étaient faibles : sous de hautes pressions, ils deviennent au contraire considérables. L'auteur l'a démontré en étudiant la dilatation de l'acide carbonique par les deux méthodes connues : à pression constante et à volume constant.

Dilatation de l'acide carbonique à pressions constantes.

Pression p.	Volume du gaz en prenant pour unité le volume à zéro sous la pression 1.	Volume du gaz en prenant pour unité le volume à t^o sous la pression p.	Température t, t', t''.	Dilatation pour 1° de t à t' et de t' à t''.
atm 22,26	0,03934	1	$t =$ 6°,05	
»	0,05183	1,3175	$t' =$ 63,79	0,005499
»	0,05909	1,5020	$t'' =$ 100,10	0,005081
31,06	0,02589	1	6,62	
»	0,03600	1,3903	63,83	0,006826
»	0,04160	1,6068	100,64	0,005876
40,06	0,01744	1	6,01	
»	0,02697	1,3464	63,64	0,009841
»	0,03131	1,8123	100,60	0,007194

On voit que le coefficient de dilatation augmente avec la pression et diminue quand la température s'élève. L'acide carbonique est ici pris pour exemple, mais il n'est pas douteux que d'autres gaz présentent les mêmes discordances.

Quand il s'est agi de mesurer les changements de force élastique à volume constant, l'auteur n'a plus opéré sur l'acide carbonique pur, mais sur un mélange de 11 volumes d'acide carbonique et de 1 volume d'air, et il a obtenu les résultats suivants :

Pression de l'acide carbonique (impur) à volume constant.

Volume.	Température t, t', t''.	Pression en atmosphère.	Augmentation de pression pour 1° de t à t' et de t' à t''.	Rapport.
366,2	$t =$ 13,70	22,90		
»	$t' =$ 40,63	25,74	0,004604	1
»	$t'' =$ 99,73	31,65	0,004367	0,9485
256,8	13,70	31,18		
»	40,66	35,44	0,005067	1
»	99,75	44,29	0,004804	0,9481

Le coefficient d'augmentation de force élastique pour 1 degré croît encore avec la pression et diminue quand la température s'élève; mais, en outre, les rapports de ces coefficients sont les mêmes quand on les prend entre les mêmes limites de température. Ces rapports resteront-ils constants dans tous les cas? C'est ce que des expériences ultérieures pourront seules nous apprendre.

Loi de Dalton. — Suivant Dalton, les gaz mélangés n'exercent aucune action les uns sur les autres, et chacun d'eux se comporte comme s'il était seul. Ce principe n'est plus vrai pour les gaz soumis à de fortes pressions. Ainsi, tandis que, à la température de 7°,6, l'acide carbonique pur se liquéfie sous la pression d'environ $42^{atm},5$, un mélange de 3 volumes d'acide carbonique et 4 d'azote a été soumis à cette température à une pression de $283^{atm},9$, qui l'a réduit à $\frac{1}{378}$ de son volume primitif sans qu'on soit parvenu à le liquéfier. On peut même dire qu'un pareil mélange ne se liquéfiera sous aucune pression tant que la température n'aura pas été abaissée à 20 degrés au-dessous de zéro. Il suffit de l'addition de $\frac{1}{10}$ d'air ou d'azote pour abaisser le point critique de l'acide carbonique de plusieurs degrés. Les anomalies observées dans la tension de la vapeur d'eau, suivant qu'elle est pure ou mélangée avec de l'air, sont un phénomène du même genre.

Concluons donc que les lois de Mariotte, de Gay-Lussac et de Dalton sont absolument fausses pour des gaz soumis à de fortes pressions; elles ne peuvent être appliquées qu'aux corps gazeux qui sont extrêmement éloignés de leur point critique.

SUR LE NOIR D'ANILINE;

PAR M. A. ROSENSTIEHL.

Dans le *Compte rendu* du 30 août dernier (¹) se trouve une Note de M. Coquillion, intitulée : *Sur la formation du noir d'aniline par l'électrolyse de ses sels*, qui me détermine à présenter quelques observations, car il n'y est pas tenu un compte suffisant des travaux antérieurs.

Après avoir rappelé que, pour obtenir le noir, il faut un sel d'aniline, un chlorate et un sel de fer ou de cuivre, M. Coquillion dit que « la présence d'une substance métallique, d'après la plupart des auteurs, paraît indispensable à la production du noir » et, en conséquence, il se « propose de démontrer que l'on peut obtenir un noir d'aniline sans l'intervention d'aucun métal, simplement par l'action de l'oxygène naissant sur certains sels d'aniline ».

Mes observations ne portent pas sur le fait lui-même signalé par M. Coquillion (²), mais sur l'interprétation qu'il lui a donnée. Le noir d'aniline s'est acquis dans les arts une telle importance, son mode de formation est tellement en dehors des méthodes en usage pour appliquer les couleurs sur tissu, que tout ce qui se rapporte à son histoire mérite d'être bien établi.

Il ressortira de ce qui va suivre que la Note que je

(¹) T. LXXXI, p. 408.

(²) M. Goppelsrœder, professeur de Chimie à Mulhouse, est arrivé de son côté et indépendamment au même résultat, et c'est en assistant aux expériences de ce chimiste que j'ai pu être témoin de l'action remarquable du courant galvanique sur les sels d'aniline.

viens de citer ne représente pas le véritable état de la question, et que les conclusions par lesquelles elle se termine, et qui sont logiques, ne sont pas nouvelles. Il faut, tout d'abord, distinguer le noir d'aniline produit sur tissu, et adhérent à la fibre, de celui obtenu à l'état de précipité, en dehors d'elle ; quoique l'auteur de la Note dont je m'occupe ait généralisé ses conclusions, il est visible que ce n'est qu'à ce dernier cas que se rapporte le fait qu'il a observé.

Or, à diverses époques, on a obtenu avant lui, en partant de l'aniline, des précipités noirs, sans l'intervention d'un sel métallique : tel est le noir obtenu par Fritsche (*Journal für prakt. Chem.*, t. XXVIII, p. 202), en mêlant la solution de chlorhydrate d'aniline et de chlorate de potasse, expérience que j'ai répétée en 1865, afin de m'assurer que la production de noir a lieu quand les précautions sont prises pour exclure l'intervention même accidentelle d'un métal (*Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XXXV, p. 483).

Il paraît ressortir de divers faits publiés dans la suite que les substances noires obtenues ainsi ne sont pas toutes identiques entre elles, leurs propriétés variant avec les conditions physiques de l'expérience.

Ainsi, en exposant à l'air une solution aussi neutre que possible de chlorate d'aniline, pendant quelques semaines, j'ai obtenu une poudre d'un beau noir bleu en grande partie soluble dans l'acétone et l'acide acétique, qu'elle colore en noir (*loc. cit.*, t. XLI, p. 299, août 1871), tandis que M. Albert Scheurer, en traitant le même sel par l'acide chlorhydrique, a obtenu un précipité qui cède à l'alcool une matière couleur d'ocre, et laisse un résidu verdâtre insoluble dans tous les dissolvants, excepté l'acide sulfurique concentré, qu'elle colore en bleu intense. Je ne m'arrêterai pas davantage à ces précipités, considérant comme suffisamment démontré qu'une substance métal-

lique n'est nullement nécessaire à leur formation, et j'arrive au noir développé sur tissu, auquel la même proposition peut s'appliquer, mais avec des restrictions que je ferai ressortir.

Le mélange prescrit, en 1863, par John Lightfoot pour obtenir le noir d'aniline, contient de fortes proportions de sels de cuivre solubles.

Quand les inconvénients de ce mode d'opérer se sont fait sentir dans la pratique industrielle, on a proposé plusieurs mélanges, où le cuivre n'entrait pas comme partie constituante; moi-même, en préconisant, en 1865 (*loc. cit.*, t. XXXV, p. 436), la substitution du chlorate d'ammoniaque en chlorate de potasse, je pensais que le cuivre n'était pas nécessaire au développement du noir; mais, peu après, j'ai reconnu que l'on n'obtient de bons résultats avec ces mélanges qu'à la condition qu'ils aient été en contact avec un objet en cuivre ou un alliage qui en contient; c'est-à-dire que des millièmes de cuivre suffisent pour assurer la formation du noir. Cette expérience fondamentale a été faite peu après, et indépendamment, par M. Lauth (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. V, p. 90), lequel venait d'apporter un perfectionnement important à la fabrication, par substitution du sulfure de cuivre aux sels de cuivre solubles. Quelques années après, l'auteur même de la découverte du noir d'aniline, John Lightfoot, a répété mes expériences et les a étendues à une foule de corps simples; il a trouvé que les corps qui agissent à la manière du cuivre sont, dans l'ordre de leur activité, le vanadium, le cuivre, l'uranium, le fer. (*Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XLI, p. 285, note traduite de l'anglais par M. Brandt, 1871).

Jusqu'ici, l'exposé qui précède est entièrement d'accord avec une proposition qui serait ainsi formulée : il faut le concours d'un chlorate et d'une subtance métallique pour produire le noir d'aniline *sur tissu*.

Mais, sous cette forme, elle est encore trop générale et, pour le prouver, je suis obligé de rappeler un Mémoire, qui a été lu le 29 novembre 1865 à la Société industrielle de Mulhouse, c'est-à-dire il y a dix ans, et qui semble avoir passé inaperçu, car je n'en ai trouvé d'analyse dans aucun recueil scientifique (*loc. cit.*, t. XXXV, p. 485).

Dans ce Mémoire, je montre qu'en suspendant de l'étoffe imprégnée de chlorhydrate d'aniline dans des atmosphères contenant un peu de chlore, d'ozone ou d'autozone, c'est-à-dire d'oxygène, à peu de chose près, dans le même état que celui qui se dégage au pôle positif d'une pile, on obtient du noir, et que l'addition d'un sel de cuivre n'a, dans ce cas, aucune influence sur son développement. Je fais voir ensuite quel est le véritable rôle du cuivre [1]; que ce métal n'agit sur l'aniline qu'en présence des chlorates, dont il provoque la décomposition

---

[1] M. Guyard, dans une Communication qui vient de paraître dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXV, p. 59, explique le rôle des métaux qui favorisent la formation du noir, en admettant que leurs sels sont alternativement réduits par le sel d'aniline et réoxydés par le chlorate ; si cette interprétation est exacte pour le vanadium, elle ne paraît pas pouvoir être admise pour le cuivre, ainsi que cela ressort de mes expériences, publiées il y a dix ans dans le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XXXV, p. 484. Je cite le passage relatif à ce sujet :

« Si en effet la réduction avait lieu, il devrait se former du chlorure cuivreux, qui jouit de la propriété d'absorber l'oxyde de carbone....

» Je me suis préalablement assuré que cette absorption se fait aussi en présence du chlorhydrate d'aniline. J'ai recueilli le gaz non pas sur le mercure, qui réduit lui-même le chlorure cuivrique, mais sur des dissolutions de chlorhydrate d'aniline ou de sel de cuivre. Il résulte des expériences faites dans ces conditions :

» 1° Qu'un mélange froid de chlorure cuivrique et de sel d'aniline n'absorbe pas l'oxyde de carbone ;

» 2° Le même mélange chauffé à 30 degrés pendant plusieurs heures n'en absorbe pas non plus ;

» 3° A l'ébullition, il y a précipitation de noir d'aniline et absorption d'oxyde de carbone.

» Dans les conditions du travail industriel, il n'y a donc point d'action entre le sel d'aniline et le sel de cuivre. »

à la température de 30 degrés C.; que cette décomposition est due à la formation de chlorate de cuivre, lequel est fort instable à cette température, et qu'en plaçant dans un même bain tiède des mélanges de dissolutions de sel d'aniline et de divers chlorates, le mélange contenant le chlorate de cuivre noircit en peu de temps, tandis que les autres restent limpides (*loc. cit.*, p. 487); et je termine ce travail par les conclusions suivantes : « Je crois avoir démontré que, contrairement à l'opinion généralement admise, le cuivre n'agit pas comme oxydant, qu'il n'entre pas comme partie constituante dans la couleur développée qu'on peut obtenir du noir d'aniline *sans chlorate ni cuivre*, par l'action de l'ozone, de l'autozone, de l'eau oxygénée ou du chlore sur le chlorhydrate d'aniline; que, dans un mélange de chlorate d'ammoniaque et d'un sel de cuivre, il se forme du chlorate de cuivre, et que ce sel est de tous les chlorates celui qui agit le plus promptement et à la plus basse température sur le chlorhydrate d'aniline, qu'il agit plus énergiquement que l'acide chlorique lui-même. »

En rapprochant les faits que je viens de citer, on peut les résumer en disant que, dans l'état actuel de la Science, toutes les fois que l'on veut obtenir industriellement, c'est-à-dire économiquement et régulièrement, du noir d'aniline sur tissu, le concours simultané d'un chlorate et d'une substance métallique est indispensable. La pratique a adopté le cuivre pour les noirs développés vers 35 degrés environ, et le fer pour ceux qui doivent supporter un vaporisage, c'est-à-dire la température de 100 degrés. Mais si les conditions du travail industriel ne sont pas imposées, on peut obtenir *sur tissu* du noir d'aniline, sans le concours de chlorates ni d'une substance métallique, par l'action seule de l'oxygène actif. De même, on peut obtenir des noirs en dehors du tissu, sans l'intervention d'un métal, avec le concours des chlorates; j'ai prouvé, plus

haut, que ce fait est connu depuis longtemps. Le travail de M. Coquillion vient de faire voir que, dans ce cas aussi, on peut arriver au même résultat sans chlorates; le fait observé par lui est une élégante démonstration de l'action de l'oxygène actif sur les sels d'aniline; il permettra peut-être d'obtenir les substances noires dérivées de l'aniline dans un état de pureté plus grand, et de hâter le moment où nous connaîtrons leur composition élémentaire, question qui, vu son grand intérêt, a été mise à prix par la Société industrielle de Mulhouse.

PUITS DE GAZ EN PENSYLVANIE;

Par M. LAWRENCE SMITH.

Les principaux puits à gaz sont situés dans le comté de Butler (Pensylvanie), latitude 40°30′, longitude 80 degrés; dans les comtés avoisinants se trouvent également des puits, mais de moindre importance. On sait, depuis plusieurs années, qu'en creusant dans ces régions jusqu'à certaines profondeurs, le gaz se dégage avec violence, mais les avantages pratiques qui résultent de ce phénomène n'attirent une sérieuse attention que depuis quelques mois.

Les puits de gaz les plus abondants sont ceux connus sous les noms de puits de Burns et de Delamater.

Puits de Burns et de Delamater. — Séparés par moins de $\frac{1}{2}$ mille, ils sont situés dans le comté de Butler, à 7 milles de Buller (nord-est), à 15 milles environ du puits de Hardy (Larden's Mills, dans le même comté), dont le gaz est conduit à Pittsburg, aux usines de Spang-Chalfant et Cie et de Graff-Bennett et Cie. A vol d'oiseau

ces deux puits sont à 30 milles environ de Pittsburg. Leur profondeur est de 1 600 pieds environ, car ils ont été forés jusqu'à la quatrième couche de sable, si bien connue, au moins de nom, de tous ceux que préoccupe la question du pétrole.

Le puits de Burns n'a jamais, croyons-nous, donné d'huile, mais celui de Delamater, foré d'abord jusqu'à la troisième couche de sable, était un puits à pétrole de 1 600 litres; creusé ensuite jusqu'à la quatrième, il donna du gaz dont la pression était telle que des sondes d'environ 800 kilogrammes purent être retirées du puits à la main. Chacun de ces puits a 5 $\frac{5}{8}$ pouces de diamètre.

Le puits de Delamater est le plus remarquable; il produit près du double de celui de Burns, et fournit de la lumière et du combustible à tous les environs, y compris la ville de Saint-Joe. Il est situé dans une vallée entourée de hautes montagnes, qui réfléchissent et concentrent la lumière produite par le gaz. Plusieurs conduites partent de ce puits; l'une conduit le gaz directement au cylindre d'une forte machine motrice qui, par la seule pression, acquiert une prodigieuse vitesse, et, si l'on allume le gaz qui s'échappe du tuyau de dégagement, il se produit une flamme immense. Un autre tuyau, près du hangar de la machine, alimente une autre flamme, capable de réduire autant de minerai de fer que la moitié des hauts-fourneaux de Pittsburg n'en mettent en œuvre par jour. A 20 mètres plus loin est l'écoulement principal du puits; d'un tuyau de 3 pouces jaillit une colonne de feu de 40 pieds de hauteur, dont le bruit fait trembler les collines. Dans un rayon de 50 pieds, la terre est brûlée; mais, plus loin, la végétation est aussi abondante et vigoureuse que dans les tropiques et semble jouir d'un été perpétuel. Par une nuit calme, le bruit peut s'entendre à 15 milles de distance; à 4 milles, on dirait un train de chemin de fer passant sur un pont peu éloigné; il augmente au fur et à mesure qu'on

se rapproche et devient semblable au bruit que feraient un millier de locomotives laissant échapper la vapeur.

A $\frac{1}{8}$ de mille, il ressemble au grondement continu du canon. La voix humaine peut à peine se faire entendre, et la flamme s'élance dans les airs jusqu'à une hauteur de 70 pieds, comme un clocher d'église embrasé. En hiver, les collines environnantes sont couvertes de neige, mais, à 2 acres autour du puits, l'herbe est verte et en pleine végétation, sauf tout près, où la terre ressemble à de la lave éteinte. A une certaine distance, on voit les troupeaux et le bétail se chauffer et brouter l'herbe, qui paraît sortir d'une serre chaude.

Composition et pression du gaz. — La composition et la pression de ce gaz ont été examinées avec soin par O. Wath. Il est presque entièrement composé d'hydrocarbure de la composition C^4H^6, mélangé avec une petite quantité d'oxyde de carbone et d'acide carbonique; sa puissance éclairante est de sept bougies et demie, celle du gaz de charbon étant à peu près de seize. Sa puissance calorifique est, à poids égal, de 25 pour 100 environ plus forte que celle du bon charbon bitumineux.

Au puits, dans un tuyau de 5 $\frac{5}{8}$ pouces, la pression est de 100 livres par pouce carré. Dans un plus petit tuyau, elle dépasse 200 livres, et si, par un tuyau de 2 pouces, on conduit le gaz jusqu'à Freeport, qui est à 15 milles du puits, la pression se trouve réduite de 200 à 125 livres; d'où l'on peut conclure qu'en employant un tuyau de 5 $\frac{5}{8}$ pouces et une pression originaire de 100 livres, la perte occasionnée par le frottement dans le trajet du puits à Pittsburg (35 milles) ne dépasserait pas la moitié, et que la pression serait encore de 50 livres par pouce carré à Pittsburg.

La vitesse ascensionnelle du gaz est, en chiffres ronds, de 1700 pieds par seconde, et si l'on multiplie ce chiffre par la surface du tuyau, 17 pouces carrés, on trouve un

débit de 289 pieds cubes par seconde, ou de 17 340 pieds cubes par minute, ou bien, en chiffres ronds, de 1 million de pieds cubes par heure.

La quantité de gaz fournie journellement est donc de 1408 tonnes environ. Si l'on prend en considération que, pour l'usage des hauts-fourneaux, la combustion du gaz est bien plus complète que celle du charbon bitumineux, et que la chaleur effective produite est de 25 pour 100 plus grande, en supposant la combustion complète dans les deux cas, on peut être assuré que les chiffres ci-dessus sont certainement inférieurs à la réalité.

On estime le rendement du puits, en combustible, à plus de 3 millions de kilogrammes par jour.

Le puits de Burns fonctionne depuis plus de trois cents jours, et a produit l'équivalent de plus de 300 millions de kilogrammes de charbon bitumineux.

Durée des puits de gaz. — Tout ce que nous pouvons dire à ce sujet, c'est que, dans la région de l'huile supérieure, des puits ont fourni du gaz pendant douze années, sans aucune diminution apparente. Un puits, à Fairview, a alimenté de combustible plus de cent machines pendant cinq ans, et sa production est aujourd'hui la même que le premier jour.

Application économique de ce gaz. — L'art de tirer parti de cette immense quantité de combustible est encore dans l'enfance. Le gaz provenant des deux puits les plus connus n'est employé qu'aux usages ci-dessus mentionnés. A Pittsburg, deux usines à fer prennent le gaz du puits de Harvey, situé à 15 milles de la ville; c'est la plus grande application faite jusqu'à ce jour.

Ce dernier puits, creusé dans la deuxième roche, a une profondeur de 1200 pieds; son diamètre est de 5 $\frac{5}{8}$ pouces. Le tuyau qui conduit le gaz à Pittsburg est de 6 pouces, mais il est très-mince, et les raccords sont faits d'une façon si imparfaite qu'il y a de très-grandes fuites; à l'arrivée, la

pression est donc beaucoup réduite. A ces usines, on se sert du gaz pour puddler le fer, et l'on prétend qu'il endommage moins le fourneau que le charbon et qu'on obtient une économie de quatre heures par fournée.

Une compagnie s'est constituée pour forer des puits dans la ville de Pittsburg, sur le côté septentrional du Monagahela, et va immédiatement commencer ses travaux; une autre se forme pour opérer les mêmes travaux sur le côté sud; enfin une troisième, avec un capital de 2 500 000 francs, se propose d'amener à Pittsburg le gaz des puits de Delamater et de Burns, éloignés de 35 milles.

Le gaz sortant des quatre puits a été analysé avec un grand soin par M. S.-P. Sadler, et cette analyse, qui inspire toute confiance, a donné les résultats suivants :

Puits de Burns, Butler County.

Acide carbonique	0,34
Oxyde de carbone	trace
Hydrogène	6,10
Gaz des marais	75,44
Éthylène	18,12
Total	100

La densité du gaz de ce puits a été trouvée de 0,698.

Puits de Lechburg, Westmoreland C.

Acide carbonique	0,35
Oxyde de carbone	0,26
Hydrogène carboné	0,56
Hydrogène	4,79
Gaz des marais	89,65
Éthylène	4,39
Total	100,00

Puits Harvey, Butler C.

Acide carbonique	0,66
Hydrogène	13,50
Gaz des marais	80,11
Éthylène	5,72
Total	99,99

Puits Cherry tree, Indiana C.

Acide carbonique	2,21
Hydrogène	22,50
Gaz des marais	60,27
Oxygène	0,83
Azote	7,32
Total	100,00

RAPPORT FAIT AU NOM DU CONSEIL D'HYGIÈNE ET DE SALUBRITÉ DU DÉPARTEMENT DE LA SEINE, A M. LE PRÉFET DE POLICE, SUR LA CRÉMATION.

(Commissaires : MM. BAUBE, BOUCHARDAT, BOUSSINGAULT et TROOST, rapporteur.)

M. le Préfet, le 17 décembre 1875, vous avez renvoyé divers documents au Conseil de salubrité concernant la crémation. La lettre du Préfet de la Seine qui les accompagnait ne spécifiant aucune demande particulière, la Commission a cru devoir examiner successivement les points suivants :

1° La possibilité d'opérer l'incinération des corps sans production d'odeur, de fumée, ni de gaz délétères ;

2° Les avantages que l'incinération pourrait offrir au point de vue de la salubrité ;

3° Les inconvénients qu'elle présenterait au point de

vue des investigations de la justice pour la recherche des crimes.

La Commission n'avait pas à s'occuper de la convenance de respecter la célébration des cérémonies religieuses ; cette convenance a été reconnue par le Conseil municipal et par la Commission administrative qui a déterminé le programme de concours pour la recherche du meilleur procédé d'incinération des corps, ou tout autre système donnant un résultat analogue.

Il est d'ailleurs bien entendu que l'incinération ne serait nullement obligatoire, mais qu'elle serait simplement facultative dans des conditions à déterminer par une loi spéciale.

1. Sur la première question examinée par votre Commission, le Rapport peut être très-bref : il n'est pas douteux qu'en ayant recours à des foyers à gaz, analogues à ceux que l'on emploie dans la métallurgie, on aurait une incinération rapide. Il serait possible d'obtenir, sans aucun mélange de matières étrangères, les cendres du corps soumis à la crémation. Il ne se répandrait d'ailleurs aucune odeur fétide, aucune fumée, car ces foyers sont essentiellement fumivores. On n'aurait par suite aucun inconvénient à redouter pour la salubrité publique.

Les conditions du programme présenté au Conseil municipal pourront donc être facilement remplies, sauf peut-être la condition d'économie ; car, avec ces foyers, la crémation ne deviendrait économique qu'à l'époque probablement encore éloignée où un four pourrait fonctionner d'une manière continue.

2. La crémation présenterait des avantages sur le mode d'inhumation dans la fosse commune, où un espace insuffisant est réservé à chaque corps. Il peut, en effet, en résulter des émanations fétides et l'altération des eaux souterraines lorsque la terre se trouve saturée de matières organiques en décomposition et que l'air ne peut arriver en quantité

suffisante pour déterminer une combustion complète. Mais les plus graves inconvénients des cimetières actuels disparaîtraient le jour où la fosse commune, établie dans des terrains convenablement perméables, ne contiendrait qu'un nombre limité de corps suffisamment espacés et pourrait être rendue à l'agriculture après avoir été fermée pendant un certain nombre d'années : car les corps inhumés dans un sol perméable sont, en définitive, livrés à une sorte de combustion lente et indirecte qui ne présente aucun inconvénient, tant que les produits intermédiaires et dangereux n'arrivent pas à la surface du sol.

3. L'inhumation présente pour la société des garanties que l'on ne trouve pas dans la crémation, si l'on considère la question au point de vue de la recherche et de la constatation des poisons, dont l'existence n'est souvent soupçonnée que longtemps après le décès.

En effet, les poisons peuvent, au point de vue qui nous occupe, être divisés en deux classes :

1° Les poisons que la crémation ferait disparaître ;

2° Les poisons qu'elle ne détruirait pas complétement.

Dans la première classe, se rangent toutes les substances toxiques d'origine organique et de plus l'arsenic, le phosphore et le sublimé corrosif, c'est-à-dire les poisons qui sont le plus fréquemment employés. Dans tous les cas d'empoisonnement par l'une de ces substances, la crémation ferait disparaître toute trace du crime, elle en assurerait l'impunité et, par suite, en encouragerait le renouvellement.

Dans la seconde classe des poisons se rangent les sels de cuivre et ceux de plomb. Le métal pourrait être retrouvé dans les cendres, mais il est bien évident que les intéressés auraient toujours la ressource de disperser ces cendres ou de les remplacer par d'autres ; de sorte que, dans le second cas, les traces d'un crime seraient généralement aussi faciles à faire disparaître que dans le premier.

Par suite, les criminels pourraient trouver dans la crémation une sécurité qu'ils ne rencontrent pas dans les procédés actuels d'inhumation, et qu'il importe de ne pas leur assurer, car elle serait pour les populations une source de dangers plus graves que l'insalubrité reprochée aux cimetières.

Les objections que l'on peut faire à la crémation seraient levées si la loi exigeait qu'avant toute crémation il fût procédé à l'autopsie du cadavre et à l'expertise chimique de ses organes essentiels, pour y constater la présence ou l'absence de tout poison.

Mais ces expertises, qui n'ont de valeur qu'alors qu'elles sont conduites comme une expérience vraiment scientifique, sont toujours délicates, même lorsque le champ des recherches a été limité par une instruction judiciaire; elles deviendraient extrêmement longues et pénibles en l'absence de toute indication préliminaire. Aussi, en admettant qu'elles puissent être pratiquées avec la prudence et le talent qu'elles exigent de la part de l'opérateur, tant qu'il n'y aura qu'un petit nombre de crémations, il est bien difficile d'affirmer qu'elles seraient encore sérieusement réalisables le jour où les demandes d'incinération se multiplieraient.

En résumé, Monsieur le Préfet, la Commission a constaté la possibilité d'obtenir l'incinération des corps sans dégagement de gaz insalubres; elle a reconnu l'avantage de cette incinération sur l'inhumation dans la fosse commune, au point de vue de l'hygiène, mais elle a trouvé dans la crémation de très-sérieux inconvénients au point de vue de la médecine légale, et par suite au point de vue de la sécurité publique.

La Commission a d'ailleurs complétement réservé toutes les questions de sentiment et de morale.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME VIII (5e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VIII (5e SÉRIE).

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

